

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-111838

(43)Date of publication of application : 22.04.1994

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

C01B 3/38

H01M 8/06

(21)Application number : 04-261415

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.09.1992

(72)Inventor : FURUYA TOMIAKI

SHIRATORI MASAYUKI

SHIMIZU SEISABURO

KUREMATSU KAZUHIKO

HANAKADA YOSHIO

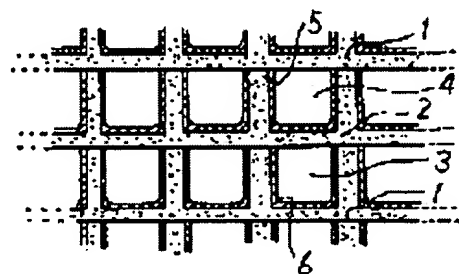
(54) REFORMER, REFORMING SYSTEM, AND FUEL CELL SYSTEM

(57)Abstract:

PURPOSE: To miniaturize a reformer, by forming reforming catalysts on the grooves of one side plate and combustion catalysts on the grooves of the other side plate respectively, and supplying heat required for reforming reaction with these plates alternately laminated to be adopted as a fluid passage.

CONSTITUTION: Reforming catalysts 6 are formed on the surfaces of grooves formed in a plate 1, and combustion catalysts 5 are formed on the surfaces of the grooves of a plate 2. The plates 1 and 2 are alternately laminated to supply fuel, composed of a mixture of a compound, including a hydrocarbon group, and water, to a fluid passage 3, formed by a surface having the grooves of the plate 1 and a surface having no groove of the plate 2; and hydrogen is generated by catalysts 6. Fuel and oxygen-containing fluid are supplied to a fluid passage 4 to cause catalyst combustion reaction by the catalyst 5.

That is, exothermic reaction and endothermic reaction are concurrently caused at positions adjoined vertically to supply heat, required for reforming reaction, by combustion reaction. Consequently, reforming reaction is made without a burner, and moreover an auxiliary facility such as a reaction tank, heat insulating material, and a reaction pipe is eliminated for miniaturization.



(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-111838

(43)公開日 平成6年(1994)4月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	R	8821-4K		
C 0 1 B 3/38				
H 0 1 M 8/06	R			

審査請求 未請求 請求項の数5(全15頁)

(21)出願番号 特願平4-261415

(22)出願日 平成4年(1992)9月30日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 古屋 富明

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 白鳥 昌之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 清水 征三郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(74)代理人 弁理士 則近 憲佑

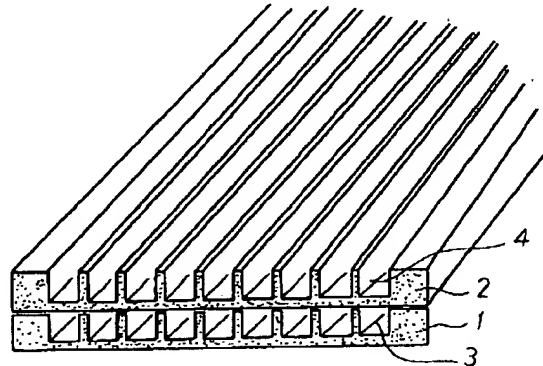
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改質器、改質システム、及び燃料電池システム

(57)【要約】

【目的】 本発明は効率良く、燃料を水素ガスに変換し、かつ小型化が可能な改質器及び改質システムを提供することを目的とする。

【構成】 本発明の改質器は溝を有する複数の平板を積層して流体流路を形成しその一方の平板の溝の表面が改質触媒にて被覆され、他方の平板上の溝の表面が燃焼触媒にて被覆されており、触媒燃焼にて生じた熱で改質反応に必要な熱を供給するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 溝を有する複数の平板を積層して流体通路を形成し、その隣接する一方の平板の溝の表面に改質触媒が形成され、他方の平板の溝の表面に燃焼触媒が形成されていることを特徴とする改質器。

【請求項2】 燃料を触媒反応させて発熱する触媒反応層と、燃料改質を行う改質反応層とを積層した構造を有する改質器において、前記燃料の触媒反応層及び改質反応層への導入、及び触媒反応後の生成物及び改質反応後生成物の外部への排出を内部マニホールドにて行うことを特徴とする改質器。

【請求項3】 炭化水素基を有する化合物からなる燃料を水素に変換させる触媒を担持した多孔質体を備えた改質器において、触媒が多孔質体中に濃度傾斜を持って分布していることを特徴とする改質器。

【請求項4】 燃料を収納する燃料タンクと、燃料を改質反応させ水素を発生させる改質器と、燃料タンクから改質器への燃料を送る配管とを備えた改質器において、前記配管の少なくとも一部が形状記憶合金よりなることを特徴とする改質システム。

【請求項5】 平板が導電体より成る請求項1記載の改質器と、酸化剤極と燃料極と両電極間に挟持された電解質板とを積層したことを特徴とする燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

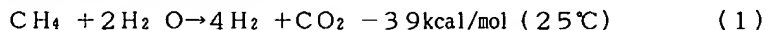
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池システム、及び燃料電池に水素を供給するために炭化水素基を有する化合物からなる燃料を水素に変換する改質器及び改質システムに関し、特に小型化に適した構造の燃料電池システム、改質器及び改質システムに関する。

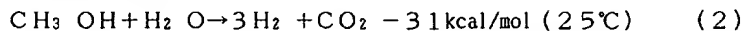
【0002】

【従来の技術】 近年、ワープロ、パソコンをはじめとするOA機器や家庭用電化機器は、半導体技術の発達と共に小型化され、さらにポータブル化が要求されている。従来このような要求を満足するために、これらの機器の電源として、手軽な一次電池や二次電池が使用されている。しかし、一次電池や二次電池は、機能上使用時間に制限があり、このような電池を用いた機器では、当然使用時間が限定される。これらの電池を使用した場合、電池の放電が終了後、電池を交換して機器を動かすことはできるものの、従来の一次電池ではその重量に対して使用時間が短く、ポータブルな機器には不向きである。

また、二次電池では、放電が終ると充電できる半面、充*



となり、また、メタノールを用いた場合、



となり、上記(1)、(2)に例示されるように、いずれも吸熱反応である。上記反応を効率よく生起させるには、通常メタンの場合で800℃以上、比較的低温で反応するメタノールを用いた場合でも、少なくとも150※50

* 電のために外部電源を必要とし使用場所が限定されるのみならず、充電時間が必要となり、機器の運転が中断されるという欠点がある。こりように、各種小型機器を長時間作動させるには、従来の一次電池や二次電池では、対応が難しく、より長時間の作動に向いた電源が要求されている。

【0003】 上記の問題点の一つの解決策として、従来の一次電池や二次電池の代わりに燃料電池システムを用いることが挙げられる。燃料電池システムは、現在大型の発電プラントとして実用化されている。燃料電池システムにおいては燃料と酸化剤を燃料電池本体に供給することにより発電するもので、酸化剤として空気を使用し、更に燃料のみを外部から供給することにより、連続して発電できるという利点を有している。そのため燃料電池システムの小型化ができれば、各種小型機器の作動に極めて有効である。

【0004】 さて、上記燃料電池システムにおいては、通常、炭化水素基を含む化合物及び水からなる燃料を燃料電池本体とは別に設けた改質機構によって水素ガスに改質し、その水素ガスを燃料電池本体に送り発電を行っている。上述の如く燃料電池システムを小型化し、機器に搭載するための発電システムとするためには、燃料電池本体のみならず、改質機構も小型化、及び高効率化する必要がある。

【0005】 図19は周辺機器を含めた従来の改質機構の概略図である。改質槽本体101の槽壁には断熱材102が設けられている。改質槽本体101内に設置されている反応管は外管103及び内管104で構成されており、反応管の内部には、燃料の改質反応を行う改質触媒105が充填されている。改質触媒の材料としては、セラミックスに担持させたニッケル等が用いられている。バーナー106は、改質触媒が十分な改質活性を維持する温度に加熱するために設置されている。燃料である炭化水素及び水の混合物は、燃料タンク108からポンプ109により熱交換器107に供給される。熱交換器107では、バーナー106の燃焼排気ガスが持つ熱を用い炭化水素基を含む化合物及び水からなる燃料を加熱して気化させる。気化された燃料は改質槽本体101中の反応管に送られ、反応管にて水素に改質された後、燃料電池本体に供給される。一方、炭化水素基を含む化合物と水との混合物を改質して水素ガスを得る反応は、例えばメタンを用いた場合、

※℃以上の温度に燃料を加熱する必要がある。この加熱を行うために、上述した従来の改質機構においては、バーナー106の火炎を用いて加熱を行っている。しかしながら、燃料電池システムを機器に組み込んだり、携帯す

ることを考えると、バーナーの火炎を用いた加熱では火炎、火傷等の災害の危険性が生じる。

【0006】また、周辺機器へ影響や、安全面を考慮すると反応槽本体101内の熱が外部に漏れないよう断熱材などを設ける必要がある。しかし分厚い断熱材を用いていたのでは、改質機構の小型化には不向きである。

【0007】また、従来の改質機構における反応管などの配管にステンレス製などのチューブが用いられているが、チューブ自体の体積を必要とするばかりでなく、長さ方向への熱膨張による歪みを吸収するためのスペースを設ける等の工夫をする必要がある。また、粒状の触媒を反応管に詰めて使用する場合、ある程度管径を太くせねばならず、これも小型化の妨げとなる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上述べた如く、改質機構の小型化を考慮した場合、従来の改質機構では、改質反応に関与する熱の供給のために、バーナー、反応槽、反応管などの設備を必要とし、それ自体体積を必要とすると共に、安全面の点からも小型化は困難である。

【0009】本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、上述したようなバーナー、反応槽、反応管などの付帯設備を用いることなく、改質反応に必要な熱を改質触媒に供給することにより、効率良く燃料の改質反応を起こさせ、かつ小型化に適した改質機構及びそれを用いた燃料電池システムを得ることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、溝を有する複数の平板を積層して流体通路を形成し、その隣接する一方の平板上の溝の表面が改質触媒が形成され、他方の平板の溝の表面が燃焼触媒が形成されていることを特徴とする改質器である。

【0011】以下、図1及び図2を用いて本発明の改質器の基本構造を示す。本発明の改質器においては、溝を有する平板(図1中では平板1及び平板2で示す。)を少なくとも2枚以上積層することによって、平板1の溝を有する面と平板2の溝を有しない面により流体流路3を形成し、また、平板2の溝を有する面と平板1の溝を有しない面により流体流路4を形成する。

【0012】図2に本願発明の改質器の部分断面図を示す。図2に示される平板1及び平板2は各々図1に示される平板1及び平板2に相当するものである。隣接した平板のうちの一つの平板1に形成された溝の表面は改質触媒6が形成されている。また、平板1に隣接した平板2に形成された溝の表面には燃焼触媒5が形成されている。各々の改質触媒6を形成した平板1と燃焼触媒5を形成した平板2は交互に積層されている。

【0013】上記のような構成の改質器において、図2に示される改質触媒6を形成した平板1の溝を有する面と平板2の溝を有しない面により形成される流体流路3には、炭化水素気を含む化合物と水の混合物からなる燃

料を供給し、改質反応によって水素を生成させる。また、燃焼触媒5を形成した平板2の溝を有する面と平板1の溝を有しない面により形成される流体流路4には、燃料と酸素含有気体を供給し、平板2の溝の表面にある燃焼触媒5によって触媒燃焼反応を起させる。なお、前記酸素含有気体は空気により代用してもよい。

【0014】ここで流体流路4において生起する触媒燃焼反応は、発熱反応であることが必要である。前記触媒燃焼反応により生じる熱は、平板1を介して平板1の溝を有する面に伝導され、平板1の溝の表面の改質触媒6において生じる前記改質反応に用いられる。すなわち、本願発明は、燃焼触媒を有する平板2と改質触媒を有する平板1とを積層させることにより、発熱反応である触媒燃焼反応と吸熱反応である改質反応とを隣り合った位置にて同時に生起させ、改質反応に必要な熱を触媒燃焼反応によって供給するものである。

【0015】それにより、バーナーによる火炎を用いることなく効率よく改質反応を生じさせることができ、またその構造は平板の積層体であるため、バーナーをはじめ反応槽、断熱材、反応管などの付帯設備が不要となり、小型の改質器を提供することができる。

【0016】また、改質反応を生起させる層と触媒反応を生起させる層と積層させる方法としては、本願発明の構成の他に、一枚の隔壁の一方の面を改質触媒層でコーティングして、他方の面を燃焼触媒層でコーティングしたエレメントを表裏交互に流路を形成して積層する方法、また、材料を押し出し成型することにより多数のハニカム状の流路を形成して隣接する流路に異なった触媒を担持させる方法が考えられるが、上記の構造での改質器の製造を考えた場合、本願発明の如く片面に一種の触媒を形成した平板を積層する方法に比して、各々の触媒層を形成する際の条件(焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気など)を各触媒の形成部位毎に変えることが難しく、そのため、実質的に有効な触媒層が形成できない。本発明の改質器においては1枚の平板に対し一種の触媒を形成するため、触媒毎に最適な形成条件が製造が行えるため、実用的である。

【0017】一方、本発明に係る溝を有する平板の材質は、セラミックス、金属、シリコンなどの半導体、高分子樹脂板等、特に制限されないが、熱伝導率が大きい物質が好ましい。

【0018】溝を有する平板は、上記の材質の平板を機械的に、切削加工、目的溝を凸状に加工して金型で加圧成型して製造する方法が挙げられる。また、化学的加工などによって溝を形成することも可能である。また、エッチング技術、リソグラフィー技術などの微細加工技術を用い、平板の材料表面に感光性レジストを塗布し、目的の溝のマスクを用いて露光、及びエッチングして溝を形成することもできる。改質触媒及び燃焼触媒としては、公知の触媒を使用することができる。

【0019】改質触媒は、Pt、Ni、Cu、Zn、Al、Pd、Auなどを単体または合金として用いることができる。また、ZnO、FeO、Cr、Cr₂O₃、BeO、K₂O、WO₃なども用いることができる。また、Fe₂O₃-Cr₂O₃-x₂OやCr₂O₃-Al₂O₃やFe₂O₃-MoO₃などの多元触媒が挙げられる。

【0020】また、燃焼触媒としては、Pt、Au、Agなどの貴金属等を単体または合金として用いることができる。更にCu、CuO、CuI₂、Ag₂O、Zn、Hg、Pd、PdCl₂、Co、OsO、Fe、FeO、MoO₃、Cr、V、V₂O₃、TiO₃、TeO、Se、SeO、P₂O₅、PbO、Pb、Sn、SnO、Ba、BaO、Ca、などが挙げられる。また、V₂O₅-K₂SO₄-ケイソウ土、ホブカライト(MnO₂、CuO、Co₂O₃、AgO)やAg₂O-Al₂O₃やCu₂O-SeOやV₂O₅-K₂SO₄-シリカゲルやFe₂O₃-Cr₂O₃などの多元触媒も挙げられる。

【0021】これらの触媒は、平板に形成した溝の表面に多孔質体を形成し、多孔質体に島状あるいは粒状に分散して担持させることが、反応面積が増え触媒の利用率が向上するため、好ましい。

【0022】多孔質体を平板の溝の表面に形成させるには、種々の方法がある。例えば、平板の溝の表面にアルミナからなる多孔質体を形成する場合、溝表面を金属アルミニウムでコーティングした後、金属アルミニウムを酸素雰囲気中で加熱して酸化するかまたは、酸化剤を作用させて酸化させ、アルミナからなる多孔質体を形成することができる。また、平板自体の材質を酸化処理してもよい。例えば、シリコンからなる基板に溝を形成した後、マスキングして平板の表面を酸化処理すると、溝の表面にSiO₂からなる多孔質体を形成することができる。

【0023】また多孔質体の材質は、上記のAl₂O₃、SiO₂の他に、さらにその他の方法で形成されるSiO₂-Al₂O₃、粘度鉱物、MgO、TiO₂、α-Al₂O₃、ケイソウ土、シリコンカーバイド、アランダムなどが挙げられる。

【0024】また前記触媒は平板の溝の表面に種々の方法で形成させることができる。例えば、燃焼触媒または改質触媒をターゲットとし、溝を形成した平板にスパッタリングで上記触媒を形成する方法でもよい。スパッタリングにより触媒を形成することにより触媒を均一に平板の溝の表面に形成することができる。

【0025】この時スパッタリング時の条件として雰囲気ガスとして酸素あるいは水素をアルゴン等の不活性ガス中に0.3Vol %以上～3Vol %以下程度加えたものをを用いることが好ましい。それにより不活性ガスのみの雰囲気ガスを用いた場合に比して触媒の活性を高めるこ

とができる。

【0026】また、多孔質体を形成した平板の溝の表面に触媒を担持させるには、スパッタリングで金属触媒を多孔質層に照射したり、触媒金属塩水溶液、あるいはコロイドを多孔質層に含浸後、乾燥、焼成する方法が挙げられる。また、多孔質体の原料成分と触媒成分とを混合スラリーとして平板にコーティングした後、乾燥焼成する方法でもよい。

【0027】平板の溝の表面に形成した多孔質体に触媒を担持させる場合、図3に示される通り、触媒粒子の濃度を傾斜分布させてもよい。図3は触媒を担持した多孔体の部分断面図である。図3において触媒担持体12は平板の溝の表面に形成した多孔体を示し、11は触媒粒子を示す。触媒粒子の濃度は燃料の通路の側が最大となるよう形成することが好ましい。

【0028】上述の如くの触媒を傾斜濃度を有するように分布させた多孔体は、本願発明の如くの改質器だけでなく、一板の隔壁の一方の面に改質触媒を有し、他方の面を燃焼触媒を有するエレメントを表裏交互に流路を形成して積層するタイプの改質器にも用いることができる。

【0029】図4は改質器の構成を示す部分断面図である。図4に示されるように、触媒担持体12は多孔体であり、かつ一方の面は燃焼触媒粒子13が表面の方が高い濃度を持つように傾斜分布して担持されている。また別の面は改質触媒粒子14が同様に表面の方が高い濃度を有するよう傾斜分布して形成されている。改質器の構成としては上述の如くの触媒担持体が同種の触媒面が向き合い、かつ流体流路15、16となる空間を持つよう積層する。燃焼触媒粒子13の分布を有する部分と、改質触媒粒子14の分布を持つ部分の境界には、各々の流路に供給される燃料及び生成物が混合せず、かつ、熱の伝導を妨げない熱伝導性の分離体17を設けておくことが好ましい。また各触媒担持体12の表面または内部に燃料及び生成物の流路15を設けることができる。(図5)

また濃度傾斜を持つ担持体の内部に燃料及び生成物の通路16を設け該通路の径が傾斜変化を持つ担持体を積層して構成することもできる。(図6)

担持した触媒の濃度傾斜を持つ触媒担持体の成形方法には次の方法が挙げられる。ここで、AまたはBを触媒または担持材とする。

1) 溶浸法

【0030】多孔体Aの空隙に他のBを溶融、浸透させて埋める方法である。多孔体Aよりも融点の低いBを用いて、多孔体とのぬれがよければ毛細管現象で空隙に浸透する。AとBの圧粉体を組み合わせて、焼結接合を兼ねて溶浸することも可能である。また熱処理が必要である。Aの空隙の変化またはAとBとの混合比を変えて圧粉体の使用によりAまたはBの濃度傾斜ができた担持体

となる。

2) 粉末圧延法

【0031】粉末Aを圧延ロールで直接連続的に圧粉板にし、引き続き焼結して多孔質焼結板とし、さらに熱間圧延によって真密度の圧延板とする。この工程のいずれかで、粉末Bを供給し、さらに同じ工程を粉末Bの量を変えて繰り返すことによりAとBの濃度傾斜ができた担持体となる。

3) 容射成形法

【0032】AとBの容湯を窒素ガスで噴霧し、冷却コレクタとして丸棒を回転移動させながら容射堆積して成形する方法で、AとBの噴霧量を変えて繰り返し容射堆積して剥がせばAとBの濃度傾斜ができた担持体となる。

4) その他の方法

AとBとの混合比を変えた圧粉体の層を作り焼結鍛造法、熱間等方圧成形法、擬熱間等方圧成形法などでAとBの濃度傾斜ができた担持体となる。

【0033】上述の如くの触媒を傾斜濃度を有するように分布させた多孔体を用いた改質器は、燃料の浸透の多い多孔体の表面層にて最も活性に反応が生じ、また燃料の浸透の少ない多孔体の内部においても反応は生じ、かつ不完全な反応は起こり難い。したがって供給された燃料は、最大限に反応に用いられ、また燃料の不完全な反応に伴うカーボンや一酸化炭素の発生による触媒汚染あるいは、触媒毒となる物質の生成を最小に抑えることができる。また、多孔体の内部でも反応が生起するため、改質反応と触媒燃焼部における熱交換において、熱損失が抑えられる。したがって改質器の効率が向上する。

【0034】さて一方、前述した図1に示される如くの改質触媒を形成した平板と燃焼触媒を形成した平板とを積層した構成の改質器においては、改質触媒6を形成した平板1の溝を有する面と平板2の溝を有しない面により形成される流体流路3には、炭化水素と水の混合物を供給し、燃焼触媒5を形成した平板2の溝を有する面と平板1の溝を有しない面により形成される流体流路4には、燃料と酸素の混合物を供給する必要がある。また、流体流路3下流には生成物である水素及び二酸化炭素及び一酸化炭素が生じ、また、流体流路4には二酸化炭素及び水などの生成物が生じるためこれらの生成物を別々に排出する必要がある。このような積層体の層間に異なった2種以上の流体を供給及び、排出する際には、内部マニホールドを用いることが好ましい。それにより、流体の供給管、排出管が簡素化される。図7は本発明の改質器の一部を示す斜視図である。図7において平板20は流体流路21を形成する溝を有しており、また溝の表面には、燃焼触媒（図示せず。）が形成されている。また、平板22も同様に流体流路23を形成する溝を有しており、また溝の表面には、改質触媒（図示せず。）

が形成されており、平板20と平板22は交互に積層されている。（下方の平板20及び平板22を以下、各々平板20a、20b…、平板22a、22b…とする。）平板20において流体流路21から矢印24の方向に流出してくる流体（この場合、水素ガス）は、流路と連結して平板に開いている孔25を出て行き、隣接する平板23の同一位置に設けられた孔26を經由し、さらに下方に積層された平板20と同構成の平板20aに設けられた孔25において平板20aにおける流体流路からの流体と合流する。以下平板25bにおいても同様に合流を繰り返し、各平板上の流体流路からの流体は積層構造物の最下部にて排出される。

【0035】一方、流体の供給については平板22を例にとり説明する。流体の供給は、排出の場合と逆に、平板22の流体流路23の上流に流体流路に連結して設けられている孔27から行われ、隣接した平板22に設けられた孔28を介してさらに上方に送られる。

【0036】このように、流体流路と連結している孔と連結していない孔とを各平板の両端の同位置に備えることによって、改質反応と燃焼反応の各々の系統に供給配管と排出配管とをそれぞれ1本ずつ接続するだけでよく、配管が簡素化される。

【0037】また、本願発明の如くの内部マニホールドを用いた場合、孔25及び孔26、孔27及び孔28の設ける位置によって流体流路21、23が平行または直交とすることができる。特に流体流路21及び23とを平行流とし、かつ触媒燃焼の燃料の供給方向と、改質燃料とを同方向に流すよう平板に設ける孔及び各々の燃料供給方向を調整することにより、平板上の温度の分布が均一化し、さらに効率よく改質反応が進むものである。

【0038】本願発明の如く、触媒燃焼による発熱反応を起こす層（触媒燃焼層）及び改質反応による吸熱反応を起こす層（改質層）を積層した改質器においては、改質器全体が改質層にて改質反応が効率よく起こるに足る目的温度まで上昇したならば、燃料を間欠的に供給するかあるいは調節して温度を一定に保つことが好ましい。それにより触媒燃焼層に供給される燃料のむだがなく、また、温度の上昇しすぎによる危険も防止できる。燃料タンクから改質器の触媒燃焼層または改質反応層へ燃料を送る方法としては、燃料タンクと改質器をつなぐパイプに設けたバルブ及び燃料供給量を調節するためのバルブ調節器を用い何らかの方法で制御し、必要量の燃料を供給する方法がある。特に微細加工技術によるマイクロポンプを用いると小型化が可能となる。

【0039】また、燃料タンクを均一加圧状態とし、燃料タンクと改質器をつなぐパイプの一部を形状記憶合金で形成し、温度変化により該合金製パイプを変形させ、燃料の供給量を調整することも可能である。以下具体的に説明する。

【0040】図8に形状記憶合金からなる配管を用いた

改質システムの一例を示す概念図を示す。燃料タンク41から本発明の改質器42へ燃料供給を行う配管の一部(図中43及び44)が形状記憶合金で形成されている。図において43は改質燃料供給用の形状記憶合金配管であり、44は触媒燃焼燃料供給用の形状記憶合金配管である。改質器42は触媒燃焼層と改質層とが積層されており、各層への燃料供給は内部マニホールドにより各々1カ所から行なえるようになっている。このような2つの改質器は、形状記憶合金配管43及び44を挟んで積層されている。形状記憶合金配管43、44は改質器42の燃料供給孔に接続されている。触媒燃焼燃料供給用配管44は温度が低いと開いており温度が高くなると閉じるようになっている。

【0041】また、改質燃料供給用配管43は温度が低いと閉じており、温度が高くなると開くようになっている。形状記憶合金配管43及び44の開閉は具体的には配管がある一定の温度に達すると絞りこみ、折り畳み、潰れる等の形状の変化が生じ、配管を閉じ、その逆の形状変化が起こることにより配管が開く。形状記憶合金配管43及び44は改質器42に積層されることにより改質器42の温度の変化に対応し配管の開閉を行い供給する燃料の量を調節するものである。

【0042】運転開始直後は改質器42の温度は低いため、触媒燃焼燃料供給用配管44は、開き改質器42内の触媒燃焼層に燃料が供給される。該層にて触媒燃焼が生じ改質器42の温度が上昇し、改質燃料供給用配管43が開き、改質器42の改質層に燃料が供給される。また前記触媒層に過剰に燃料が供給され改質器42の温度が上昇しすぎると、配管44は閉じ燃料供給は減少する。以上のように配管43及び44は改質器42の温度の変化に応じ燃料の供給量を調節し、改質器の温度を及び改質量を一定に保つと共に、燃料の供給のむだを省く。

【0043】また、形状記憶合金を用いた燃料供給配管は、改質器と燃料電池とを組み合わせた燃料電池システムに適用した際に、燃料電池に供給された水素量に応じて、改質器への燃料供給量を調節する機能を持たせることも可能である。以下に具体的に説明する。

【0044】図9は形状記憶合金からなる燃料供給配管を適用した燃料電池システムを示す。図9において41は燃料タンク、42は改質器、45は燃料電池である。燃料タンクから改質器へ燃料を供給する配管の一部は形状記憶合金からなる配管46となっている。配管46の周囲はヒータ47が設置され、配管46を加熱できるようになっている。配管46はヒータ47が作動しないと管が開いた状態であり、また、ヒータ47が作動すると管が閉じた状態となるような配管を用いている。また改質器42で生じた水素は配管48により燃料電池に供給される。燃料電池45の水素供給孔には圧力センサが設置されている。圧力センサ49は燃料電池の水素供給量

に応じて、配管46の周囲にあるヒータ47を作動させるよう設定されている。このような燃料電池システムにおいて、例えば改質器42から燃料電池の容量よりも過剰に水素が供給された場合、水素供給孔の水素圧力が上がるため、圧力センサ49が作動し、ヒータ47が作動する。それに伴ない配管46が閉じ改質器への燃料の供給が停止される。また、水素の供給が少くなり、水素供給孔の水素圧力が下がった場合、ヒータ47の作動が止り、配管46が開き、改質器42に燃料が供給される。

【0045】上記の燃料電池システムにおいては、圧力ヒータの作動圧、ヒータ47の温度設定は燃料電池システムの運転状況により適宜選定すればよい。また圧力センサのかわりに温度センサを用いてもよい。

【0046】このように形状記憶合金を配管に用いることにより、燃料調整用のバルブ調整用器材を使用することなく、小型軽量の改質システムまたは燃料電池システムが得られる。また、燃料のむだを省き効率的に運転させることができる。

【0047】一方本願発明の構造の改質器は、平板の積層体から構成されるため、燃料電池のスタック(少なくとも燃料極、酸化剤極、及び両電極に挟持された電解質板)と共に積層することができ、改質器と燃料電池が一体となった燃料電池システムを提供できる。それによりコンパクトな発電装置を得ることができる。

【0048】図10に本願発明の改質器と燃料電池スタックの積層体からなる燃料電池システムの概略図を示す。図10において30は、平板に燃焼触媒、または改質触媒を形成した平板を積層した本願発明の改質器である。また、31は電解質板、32は燃料極、33は酸化剤極である。燃料極32及び酸化剤極33にはそれぞれ水素ガス及び、酸化剤ガスの流路34、35が設けられている。

【0049】改質器30の改質触媒を有する流路には、メタノール等の炭化水素基を有する化合物及び水蒸気の混合物からなる燃料が供給される。生成物の水素ガスは別系統の流路を通して燃料電池の燃料極32に供給される。また、改質触媒を有する流路を燃料極に隣接して構成し該流路にて生ずる水素が直接隣接した燃料極の酸化酸ガス流路に供給されるよう構成すれば、配管が簡略化される。この場合、燃料極と改質触媒を形成した平板との間に水素ガス選択性透過膜37を設けておくことと純粋な水素のみが燃料極に供給され好ましい。また、改質器30の燃焼触媒を有する流路には、燃料と燃焼用の空気として外部から空気を取り入れるかあるいは燃料電池の空気極33からの廃ガスまたはそれらを混合して供給する。該流路に供給する燃焼用の燃料としては外部から炭化水素類あるいは燃料極からの廃ガス(未反応の水素)を供給する。

【0050】本願発明の改質器は、燃焼触媒を形成した平板において、発熱反応が生じその熱が改質触媒を形成

11

した平板における吸熱反応に用いられる。また、燃料電池においては、発電時には熱が発生するが、起動時には作動温度まで加熱したり、発電時に適正な温度まで加熱するためにも利用できる。

【0051】燃料電池と本願発明の改質器を積層することにより、コンパクト化を図れるのみならず、各々で発生する熱を相互に利用することが容易となり熱の利用効率を向上させることができる。

【0052】図10においては、燃料電池のスタックが一つの例について記載したが、さらに複数の燃料電池及び改質器を交互に積層してもよい。燃料電池スタックを複数個直列に積層したものと改質器を積層してもよい。

【0053】また、改質器を形成する平板を電気導電性を有する材料で形成し、燃料電池スタックと積層することにより、改質器の積層された平板を介して燃料電池のスタックが電気的に直列に接続される。そのため、改質器を介して積層された燃料電池のスタック間の配線が不要となり、全体の積層構造の両端にシステム全体の電力を取り出すことが可能となる。

【0054】本発明では、積層する燃料電池の種類を限定するものではなく、炭化水素を改質した燃料を用いる燃料電池であればよい。例えば、固体高分子電解質膜（例えば商品名Nafion Du Pont社製）、水素イオン伝導体（例えばヒドロニウムあるいはアンモニウムβアルミナもしくはβガリア、三酸化セリウムストロンチウムの焼結体）を電解質に用いた燃料電池、酸素イオン伝導体（例えば、安定化ジルコニア）を電解質に用いた燃料電池などが挙げられる。

【0055】また図10において、電気導電性を有する材料からなる平板を用いた改質器と燃料電池の積層体を形成する場合、改質器の改質触媒を有する流体流路を流体流路36とし、流体流路36と燃料電池燃料極の水素ガス流路34との間に、両面が触媒活性と電気伝導性を有する水素イオン（プロトン）伝導膜37を備えることによって、改質触媒層で改質された流体中から選択的に水素を燃料電池燃料極の流体中に移動させて燃料電池燃料極で反応させることが可能である。改質触媒を有する流体流路36では炭化水素基を含む化合物が改質されて水素、一酸化炭素、二酸化炭素が生成するが、流体中には未反応の炭化水素類や水も残留している。この流体と燃料電池燃料極の流体の間に両面が触媒活性と電気伝導性を有する水素イオン（プロトン）伝導膜37を設置すると、改質触媒を有する流路36に接する膜の表面を陽極とし、燃料電池燃料極の流路34に接する側の膜の表面を陰極として電位差を生じる。この時、膜の陽極と陰極では以下の反応が起こる。

陽極： $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e$

陰極： $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

12

【0056】この反応によって、改質触媒層の流路の流体中の水素と一酸化炭素の分圧が低下し、改質反応の進行が促進される。また、燃料電池燃料極の流路36に接する側の膜の表面では水素のみが生成して、高純度な水素が燃料電池燃料極で発電のために使用される。膜の両側の電位差は、電氣的・構造的に積層されている燃料電池から生じる電力の一部を消費して生じさせるため、外部からの電力供給は不要である。また、改質器が電気導電性を有するため、燃料電池スタックとの電氣的な積層が可能であり、電気配線が不要である。本発明によれば、改質反応と燃料電池の電極反応が促進されるため、炭化水素の利用効率向上と装置のコンパクト化が図れる。さらに、本発明においては燃料電池スタックの各々に電氣的に並列にコンデンサーや2次電池を接続することによって、システムの起動時など燃料電池電極での発電が不十分の時でも外部への電力供給が可能である。また、コンデンサーや2次電池は改質器の流路から水素イオン伝導性膜を介して水素を燃料電池燃料極に供給する場合の起動時の電力源にもなり、システムの起動が容易になる。

【0057】

【実施例】以下実施例により本発明の改質器を説明する。

（実施例1）

【0058】0.1mm厚さのニッケル板に感光レジストを塗布し、0.15mm間隔で0.3mmピッチで露光現像後エッチングし、幅0.18mmで深さ0.6mmでピッチ0.3mmの溝を形成したニッケル製の平板を複数枚作成した。

【0059】得られた平板にマスキングした後、白金をターゲットとし、圧力 10^{-3} Torr、酸素1%を含有したアルゴン雰囲気中で10秒間スパッタし、平板の溝の表面に平均厚さ0.5μmの島状の燃焼触媒を形成した。同様の方法で燃焼触媒を形成した平板（以下平板2とする）を10枚作成した、他方上記の方法と同様な方法にてエッチングしたニッケル製の平板にマスキングした後、銅と亜鉛の合金をターゲットとし、圧力 10^{-3} Torr、水素1%のアルゴン雰囲気中で10秒間スパッタし、平板の溝の表面に平均厚さ0.5μmの島状の改質触媒を形成した。同様の方法で改質触媒を形成した平板（以下平板1とする。）を10枚作成した。上記方法で得られた平板1と平板2とを、図1に示されるように順次交互に積層し、外装をガラス綿、及びアルミニウム箔で巻き付け、改質器を得た。

【0060】次に、以上のようにして得られた改質器について、運転を行なった。溝の表面に燃焼触媒を有する流体流路4に、メタノールと空気とを混合燃料を流したところ、流体流路4内の温度が200℃程度に上がったため、流体流路3にメタノールと水とを1:1に混合した燃料を流した。その結果メタノールと水が気化し、さ

らに水素が変換された。メタノールの水素への変換率は60%~70%であった。

(実施例2)

【0061】溝を形成した平板に、改質触媒及び燃焼触媒を形成する際のスパッタリング時のガス雰囲気、圧力 10^{-3} Torr、酸素1%を含有したアルゴン雰囲気である以外は、実施例1と同様な方法で改質器を得た。

【0062】得られた改質器について実際に運転を行った。溝の表面に燃焼触媒を有する流体流路4に、メタノールと空気との混合燃料を流したところ、実施例1の場合に比して5倍の体積の燃料を流した時点で流体流路4の温度が200℃程度に上った。次に、流体流路3にメタノールと水とを1:1に混合した燃料を流した。その結果メタノールと水が気化し、さらに水素に変換された。メタノールの水素への変換率は15%~25%であった。

(実施例3)

【0063】本実施例においては、改質器に内部マニホールドを設け改質触媒を有する流体流路への燃料供給・生成物排出方向と、燃焼触媒を有する流体流路への燃料供給・生成物排出の方向とが直交した場合の実施例を示す。

【0064】まずシリコンウェーハ(100)面、500μm厚)を熱酸化することにより、表面にSiO₂を形成し、リソグラフィ技術を用いて所定のパターンを転写した後、フッ化水素酸でSiO₂の選択除去を行った。次に、エチレンジアミン系の水溶液を用いた異方性エッチングを行うことにより、ウェーハの表面に図11の如く台形状の溝52を形成した。この時、溝の深さは約100μmとし、ピッチは約1mmとした。溝の両端は各々の溝を通過した流体が混合するように深溝53、54を形成してあり、一方は下方からの流路との接続のために開放とし、他方は上部との接続のために上部のみを開放とした。また、本ウェーハを燃料ガス用及び加熱流体用に交互に積層した時の一方の流体の経路接続用に、開放した溝55を形成した。各エッチング工程終了後、ダイシングにより全体のシリコン基板51形状を図11の如くとした。

【0065】前記の如く流体経路を形成したシリコン基板51にスパッタ法等により、経路内に燃焼触媒層を形成した。また別途シリコン基板51と同様な方法で図12に示すような形状のシリコン基板56~60を製造した。シリコン基板56、58には燃焼触媒を形成し、シリコン基板57には改質触媒を形成した。図12の如く改質反応用基板57及び触媒燃焼用基板56が直交するように各ウェーハを直接接着法により接着し積層した。直接接着することにより、例えば基板56と57との接着により、基板56の表面に形成した溝は基板57の底面により各々1本の流路となる。

【0066】改質反応用基板57の上下が媒燃焼用基板

56及び58となる構造とすることにより、燃料ガスの改質部を均一に加熱することができる。また、積層構造の最下部及び最上部には各流体の配管用に燃料ガス入口62、改質後の水素含有ガス出口64及び加熱用ガス入口61、出口63を図14の如く形成した。

【0067】本発明に係わる改質器の断面図を図13に示した。前記の如く積層した基板を、シリコンをエッチングすることにより作製した固定治具65、66で改質装置内に固定した。固定治具には燃料ガス及び加熱流体用の微小な貫通孔を形成してあり、低融点ガラス等で配管と接続した。

【0068】また、燃料供給タンクから改質装置への経路には、微細加工技術により作製したマイクロポンプ72、73を設置した。このマイクロポンプはシリコンとパイレックスガラスを陽極接合により作製される。シリコンのエッチングにより流体の流路を形成し、またパイレックスガラスにはエッチングによりダイヤフラムを形成してあり、ダイヤフラムの上部にピエゾアクチュエータが取付けられている。このアクチュエータに電圧を印加することにより、ダイヤフラムが上下することにより流体を所定量流すことが可能となる。

(実施例4) また、担持した触媒が傾斜濃度分布を有する多孔体を用いた改質器の実施例を示す。

【0069】酸化アルミニウム(融点2050℃)粉体33gを開口径1mmのホッパーにいれて自然落下させ、ニッケル金属粉(融点1455℃)10gを開口径0.1mmのホッパーにいれて秒速50mmで往復運転している2500℃に加熱したタングステン(融点3370℃)板の上に均一に落下させる。粉体の落下点の両サイドに2500℃に加熱したタングステン(融点3370℃)ロールを加重10kgから秒速100gで減圧しながら厚さ2mmのニッケル担持酸化アルミニウム圧延体を成形する。同様にしてニッケル金属粉のかわりに白金(融点1773℃)を用いて白金担持酸化アルミニウム圧延体を成形する。それら圧延体をタングステン板から剥し、銅(融点1083℃)の溶湯中にタングステン板から剥した圧延体の面を側面まで浸漬し溶浸した後取りだし、一對の両端の側面をそれぞれ切り落としその切り落とし面が交叉するように銅でぬれた面を重ね熱圧着し結着した。

【0070】この成形板をニッケル担持酸化アルミニウム圧延体面はニッケル担持酸化アルミニウム圧延体面に、白金担持酸化アルミニウム圧延体面は白金担持酸化アルミニウム圧延体面に切り口をそろえて6枚積層して改質器を組み立てた。

【0071】貫通路を持つ白金担持酸化アルミニウム多孔質圧延体の切り落とし面からメタノール蒸気と過剰の空気を2気圧で流動させ、一方貫通路を持つニッケル担持酸化アルミニウム多孔質圧延体の切り落とし面からメタノール蒸気と等モルの水蒸気を2気圧で流動させる。

そしてリホーマーの一部を150℃以上上げてメタノールと酸素を着火したところ、100時間以上水素発生濃度の変化は見られなかった。

(実施例5)

【0072】本実施例においては、本願発明の改質器において、燃料タンクから改質器へ燃料供給する配管に形状記憶合金からなる配管を適用した場合の燃料電池システムについて説明する。

【0073】図14のように表裏面に半田鍍金した厚さ0.2mm、大きさ100×300mmの薄いニッケルにあらかじめ補給孔92、排気孔93、通気孔94として径5mmの穴4つ開けた。さらに、表面をエッチングしてピッチ1mm、長さ70mm、幅0.5mm、深さ0.1mm細溝89、燃料補給溝90及び排気溝91として幅10mm、深さ0.1mmを作成した。改質用、燃焼用それぞれ3枚ずつ作成した。このように作成した基板表面の細溝部の凹凸及び各溝を除いた部分にカバーを付け燃焼用には酸化触媒を改質用には改質触媒をそれぞれスパッタで薄く付けた。これらを交互に積層し230℃でプレスし積層し改質器とした。上記の方法で得られた改質器を用い、図15のように燃料電池システムを作成した。

【0074】41は燃料タンク42は上記改質器、45は燃料電池である。配管系は均一に加圧できるようにした燃料タンク41から改質器42に燃料を供給する配管の一部に形状記憶合金配管46が用いられている。この形状記憶合金配管46にヒータ47が巻かれている。形状記憶合金配管46は常温では閉じており、ヒータ47を加熱することにより開く。形状記憶合金配管46は二股に分かれた配管80に繋がる。配管80の一方を燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44に繋がり、燃料補給部に繋がっている。燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44は、常温では開いており、温度が目的温度になると閉じる。燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44と燃料補給孔92の間に空気供給配管81がある。配管80の地方に改質燃料供給用形状記憶合金配管43が繋がり改質の燃料補給孔92に繋がっている。改質燃料供給用形状記憶合金配管43は、常温では閉じており温度が高くなると開く。改質部で改質され生じた水素ガスは燃料電池本体45に供給させる。燃料電池には圧力センサ48が取り付けられ、改質ガスの圧力が目的圧力以上になるとヒータ47が切れ、燃料調整用形状記憶合金配管46が閉じる。圧力が下がるとヒータ47が入り、再び燃料調整用形状記憶合金配管46が開く。

【0075】積層された改質器42と配管の関係は燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44と改質燃料供給用形状記憶合金配管43を中心に積層された改質器42が2つ積層されており、改質器の温度変化により配管18及び19の形状が変化する。また、このようにした外側は断熱材82を巻き、熱効率を高める。

【0076】メチルアルコールと水をモル比で1:1に配合した燃料を作成した装置に取り付けた。運転始めに電気を供給しヒータ47を加熱し燃料供給形状記憶合金配管46を開け、燃料を供給する。加熱用と改質用に二股配管80で分けられ、常温で開いている燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44を通り、空気供給配管81から空気を補給し、燃料と混ぜて燃焼部に送られ触媒により触媒燃焼し発熱した。

【0077】その熱により形状記憶合金が加熱され温度が120℃を越えた時点で閉じていた改質燃料供給用形状記憶合金配管43が開き改質部に燃料が供給された。140℃を越えると、燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44が閉じ温度上昇が停止した。改質し発生した水素は燃料電池本体45に送られ発電が始った。改質された水素により水素の電池内の圧力が2.1kg/cm²を越えるとヒータ47が切れて燃料供給形状記憶合金配管46が閉じ燃料の供給が停止された。圧力が1.8kg/cm²以下になると、再びヒータ47が加熱され燃料供給用形状記憶合金配管15燃料が開き供給された。温度が120℃から140℃に、改質された水素圧力は2.1kg/cm²から1.8kg/cm²に保たれ連続的に燃料電池の運転ができた。

(実施例6) 本実施例においては、本発明の改質器と燃料電池スタックとを積層した燃料電池システムについて説明する。

【0078】図16に本実施例の燃料電池システムにおける炭化水素燃料の改質部を形成する平板の平面図を示す。改質部は図16に示される円形の平板120、121、122から構成されている。図16は平板を上部より見た図である。平板120、121、122には各々流体の流路となる溝及び孔a～hが形成されている。平板120、121、122は各々アルミニウムよりなり厚み2mm、直径100mmである。平板120及び122の溝の表面には、改質触媒が形成されており、また平板121の溝の表面には燃焼触媒が形成されている。各々の平板への触媒の形成は以下に示す方法にて行った。

【0079】まず平板120及び122は図16に示されるように溝及び孔を形成した後、溝の表面を苛性ソーダ水溶液に浸せきして表面のアルミニウムの一部を溶出させた後、過酸化水素水溶液で表面のアルミニウム層を酸化し、水洗、乾燥して多孔質のアルミナ層を形成させた。この多孔質アルミナ層を硝酸銅と硝酸亜鉛の水溶液に含浸して乾燥・焼成した後、水素気流中で還元処理して改質触媒を担持させた。また、平板121は上記平板120及び122と同様にして多孔質のアルミナ層を形成した後、同様な多孔質アルミナ層に硝酸パラジウム水溶液を含浸して乾燥・焼成して燃焼触媒を担持させた。一方、図17には本実施例の燃料電池システムにおける燃料電池部の燃料極及び酸化剤極を構成する平板の平面

図を示す。

【0080】平板123は酸化剤極、平板124は燃料極である。平板123、124は平板120～122と同サイズ、同素材であり、図17の如くに溝及び孔a～hが形成されている。

【0081】一方、厚さ0.2mmのパーフルオロカーボンスルホン酸膜（商品名：Nafion）の両面に触媒担持カーボン粉末とポリテトラフルオロエチレン（PTFE：商品名：テフロン）とNafion溶液とを混練したものを金めっきニッケルスクリーンと共にホットプレスし、さらに、その上に多孔カーボン板を圧着した水素イオン伝導膜を用意した。膜の両面には異なった触媒が形成されており一方は白金／ルテニウムを用い、もう一方は白金であった。

【0082】また、燃料電池の電解質板として、厚さ0.2mmのパーフルオロカーボンスルホン酸膜（商品名：Nafion）の両面に白金触媒担持カーボン粉末とポリテトラフルオロエチレン（PTFE：商品名：テフロン）とNafion溶液とを混練したものを金めっきニッケルスクリーンと共にホットプレスし、さらに、その上に多孔カーボン板を圧着した電解質板を用意した。

【0083】上記平板120～平板124を上から平板123、平板124、平板120、平板121、平板122の順番でかつ、各々の平板に設けた孔a～eが各々1本の通路を形成するように積層し、平板123（酸化剤極）と平板124（燃料極）との間に前記電解質板を挟み込み、平板124と平板120の間に前記水素イオン導伝性膜を挟み1つのユニットを形成した。この際、水素イオン導電性膜の白金／ルテニウム触媒が形成された面は、平板120と隣接させ、白金のみが形成された面は平板124と隣接させて積層した。このユニットを二段重ね、さらに上部と下部に配線を行い燃料電池システムを形成した。

【0084】図18に本実施例に係る燃料電池システムの概略図を示す。図中125は電解質板、126は水素イオン伝導性膜である。また各平板により形成した孔a～eより形成される通路における供給物質及び排気物の流れを矢印にて示した。

【0085】まず、孔gを通じて平板124（燃料極）の溝に水素を供給すると共に、平板121（燃焼触媒を形成した平板）の溝に孔fを通じて水素及び孔eを通じて空気を、平板122（改質触媒を形成した平板）の溝に孔dを通じてメタノールと水の混合物を供給した。また平板123（酸化剤極）にも孔eを通じて空気を供給した。

【0086】平板121（燃焼触媒を形成した平板）では常温から燃焼が開始して熱を発生した。それにより平板122で改質反応も開始した。平板122で生じた水素ガス、二酸化炭素、一酸化炭素、未反応のメタノール

水は孔hを通じて平板120へ送られた。また平板124、平板123及び電解質板125からなる燃料電池部では温度上昇と共に発電を開始した。作動の温度が150℃に達したところで孔gによる平板124（燃料極）への水素の供給を停止し、平板121（改質触媒を形成した平板）への孔fから供給していた水素をメタノールに切り替えた。水素供給を全て停止した後も引き続き発電が起こった。

【0087】上記燃料システムの温度は121に供給するメタノール量を調整することにより150℃に保った。平板120（改質触媒を形成した平板）にて生じる二酸化炭素及び未反応の水素等を含む排気物は孔cを通じて外部へ排出された。平板124（燃料極）上から生じた未反応の水素は孔bを通じて外部へ排出された平板123（酸化剤極）にて生じた水蒸気は、孔aを通じて外部へ排出された。以上詳述した如く改質器と燃料電池を積層したコンパクトな燃料電池システムを得ることができた。

【0088】

【発明の効果】以上詳述した如く本願発明によれば、従来の改質器に用いられていたバーナ、反応槽、反応管等の設備を用いることなく、改質反応に必要な熱を供給でき、改質器を小型化でき、また、効率良く改質反応を起こさせることができる。また、本願発明の燃料電池システムは、改質器と一体化したことによりコンパクトな発電システムを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本願発明の改質器の構成図。

【図2】 本願発明の改質器の部分断面図。

【図3】 触媒を担持した部分断面図。

【図4】 本願発明の改質器の構成図。

【図5】 触媒担持体の断面図。

【図6】 触媒担持体の断面図。

【図7】 本発明の改質器の一部を示す斜視図。

【図8】 形状記憶合金からなる配管を用いた改質システムの概略図。

【図9】 形状記憶合金からなる配管を用いた燃料電池システムの概略図。

【図10】 本願発明の改質器と燃料電池スタックを体積した燃料電池システムの概略図。

【図11】 シリコンウェーハの斜視図。

【図12】 実施例3に係る改質器の部分斜視図。

【図13】 実施例3に係る改質器の断面図。

【図14】 実施例5に係る平板の構成図。

【図15】 実施例5に係る燃料電池システムの概略図。

【図16】 実施例6に係る燃料電池システムの改質部を構成する平板の平面図。

【図17】 実施例7に係る燃料電池システムの燃料電池部を構成する平板の平面図。

19

【図18】 実施例7に係る燃料電池システムの概略図。

【図19】 従来の改質器の概略図。

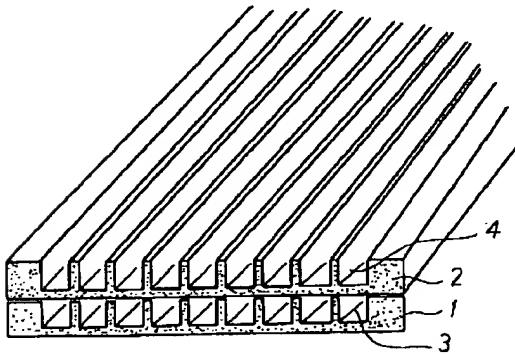
【符号の説明】

1, 2, 20, 22…平板 3, 4, 15, 16, 21, 23, 36…流体流路
5…燃焼触媒 6…改質触媒 11…触媒粒子 12…多孔体 13…燃焼触媒粒子 14…改質触媒粒子 17…分離体 24…流体の流れる方向を示す矢印 25, 26, 27, 28…孔 30, 42…改質器 31, 25…電解質板
32…燃料極 33…酸化剤極 34, 35…ガス流路 37…水素ガス選択性透過膜、水素イオン伝導膜 41…燃料タンク 43…改質燃料供給用の形状記憶合金配管 44…触媒燃焼燃料供給用の形状記憶合金配管 45…燃料電池
46…形状記憶合金からなる配管 47…ヒータ 48, 80…配管 49…圧力センサ 51…シリコン基

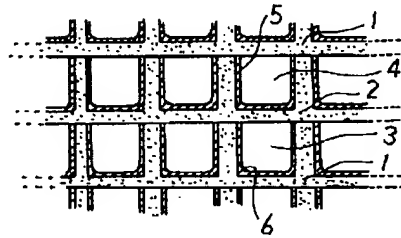
20

板 52, 55…溝 53, 54…深溝
56, 58…触媒燃焼用基板 57…改質反応用基板
59, 60…シリコン基板 61…加熱用ガス入口 62…燃料ガス入口
63…加熱用ガス出口 64…水素含有ガス出口
65, 66…固定治具 67, 68…流体導入口 69, 70…流体排出口
71…容器 72, 73…マイクロバルブ 81…空気供給配管
82, 102…断熱材 89…細溝 90…燃料補給溝 91…排気溝
92…補給孔 93…排気孔 94…通気口 101…改質槽本体 103…外管 104…内管 105…改質触媒 106…バーナー 107…燃交換器
108…燃料タンク 109…ポンプ 110…反応管 120, 121, 122, 123, 124…平板 126…水素イオン伝導性膜

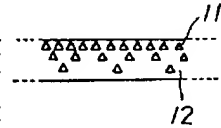
【図1】



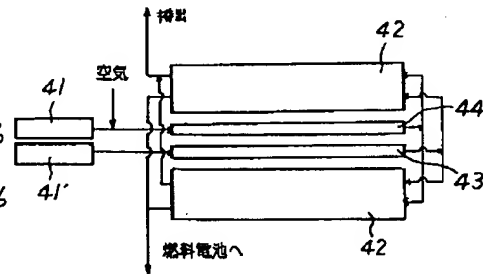
【図2】



【図3】



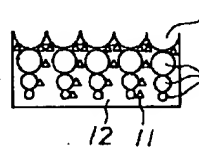
【図8】



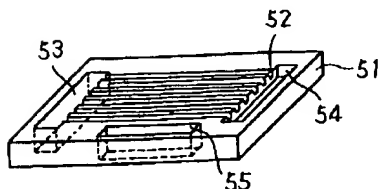
【図5】



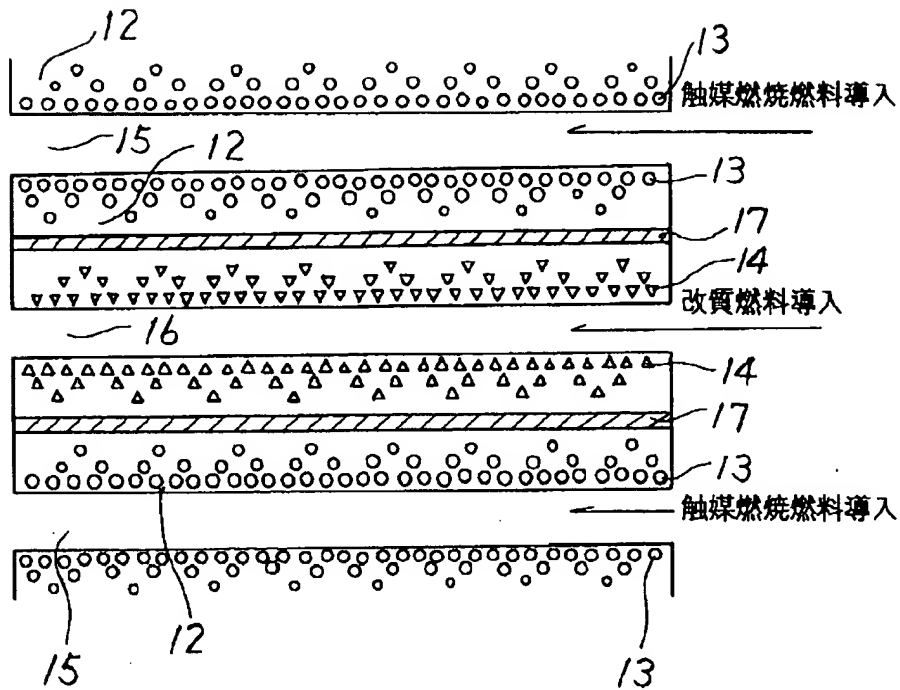
【図6】



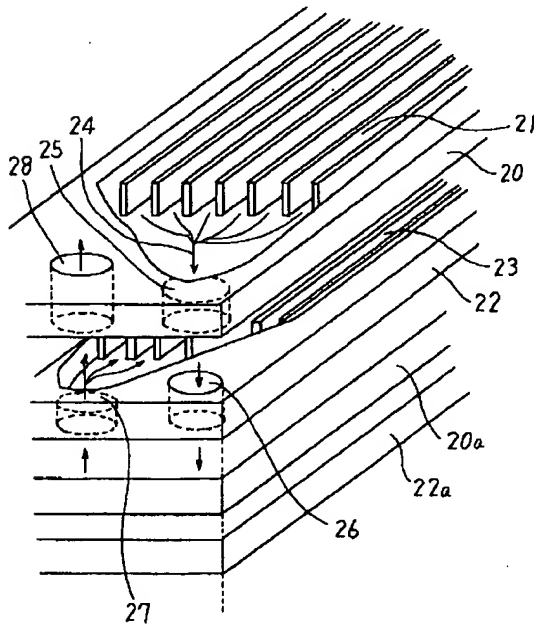
【図11】



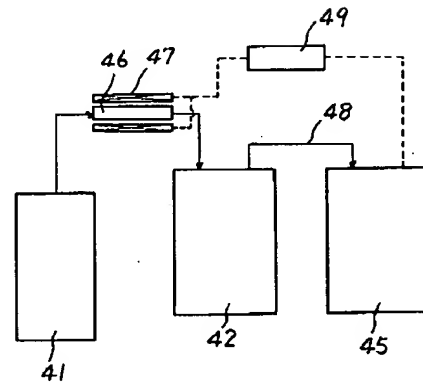
【図4】



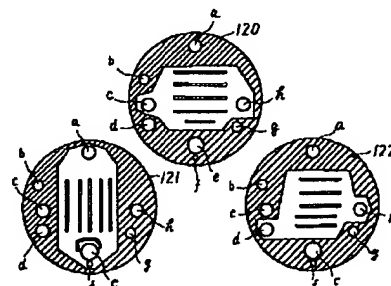
【図7】



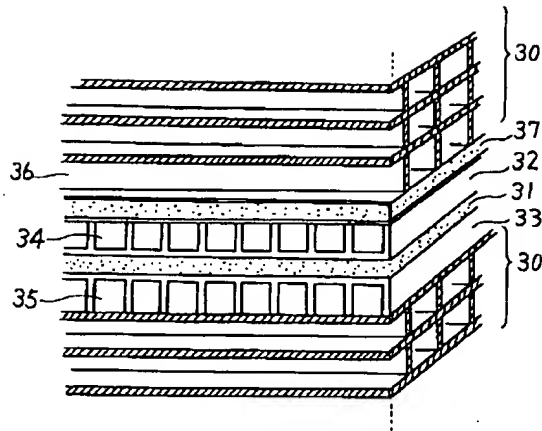
【図9】



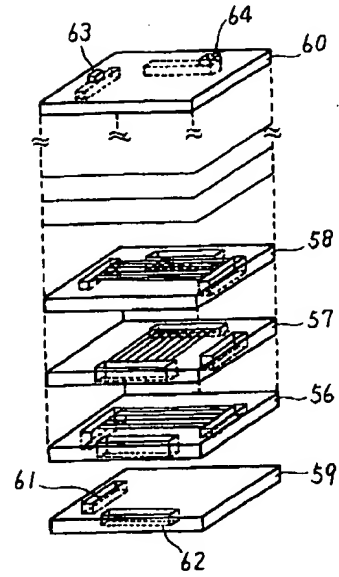
【図16】



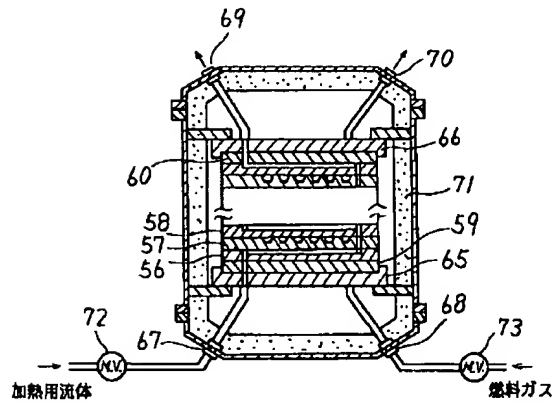
【図10】



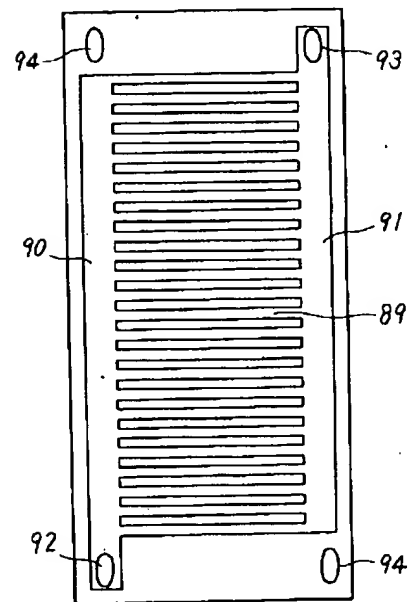
【図12】



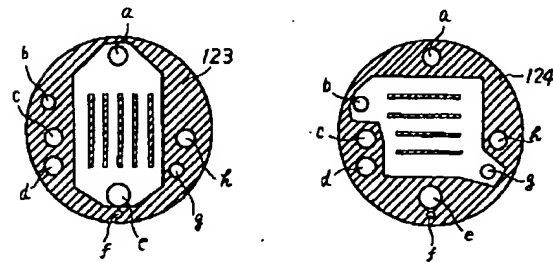
【図13】



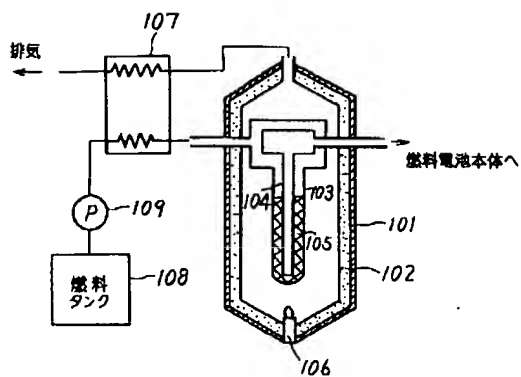
【図14】



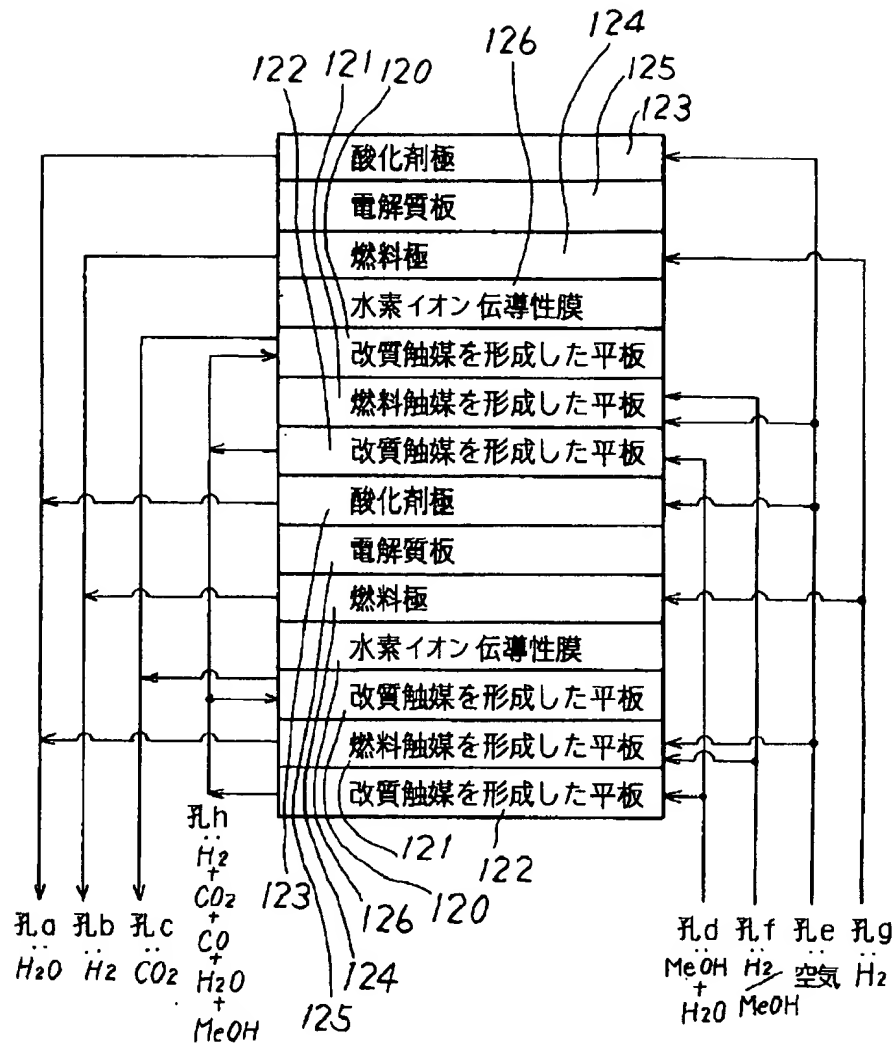
【図17】



【図19】



【図18】



フロントページの続き

(72)発明者 樽松 一彦
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 羽中田 佳男
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19)[ISSUING COUNTRY] Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12)[GAZETTE CATEGORY] Laid-open Kokai Patent (A)
(11)【公開番号】 特開平 6-111838	(11)[KOKAI NUMBER] Unexamined Japanese Patent Heisei 6-111838
(43)【公開日】 平成 6 年 (1 9 9 4) 4 月 2 2 日	(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] April 22, Heisei 6 (1994. 4.22)
(54)【発明の名称】 改質器、改質システム、及び燃料電池システム	(54)[TITLE OF THE INVENTION] A modifier, a reforming system, and a fuel cell system
(51)【国際特許分類第 5 版】 H01M 8/02 8821-4K C01B 3/38 H01M 8/06 R	(51)[IPC INT. CL. 5] R H01M 8/02 R 8821-4K C01B 3/38 H01M 8/06 R
【審査請求】 未請求	[REQUEST FOR EXAMINATION] No
【請求項の数】 5	[NUMBER OF CLAIMS] 5
【全頁数】 1 5	[NUMBER OF PAGES] 15
(21)【出願番号】 特願平 4-261415	(21)[APPLICATION NUMBER] Japanese Patent Application Heisei 4-261415

(22) 【出願日】

平成 4 年 (1 9 9 2) 9 月 3 0
日

(22)[DATE OF FILING]

September 30, Heisei 4 (1992. 9.30)

(71) 【出願人】

【識別番号】

000003078

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

[ID CODE]

000003078

【氏名又は名称】

株式会社東芝

[NAME OR APPELLATION]

Toshiba Corp.

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

古屋 富明

[NAME OR APPELLATION]

Furuya Tomiaki

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

白鳥 昌之

[NAME OR APPELLATION]

Shirotori Masayuki

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

清水 征三郎

[NAME OR APPELLATION]

Shimizu Seizaburo

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

樽松 一彦

Kurematsu Kazuhiko

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

羽中田 佳男

Hanakada Yoshio

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(74) 【代理人】

(74)[AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

則近 憲佑

Norichika Kenyu

(57) 【要約】

(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

【目的】

[PURPOSE]

本発明は効率良く、燃料を水素ガスに変換し、かつ小型化が可能な改質器及び改質システムを提供することを目的とする。

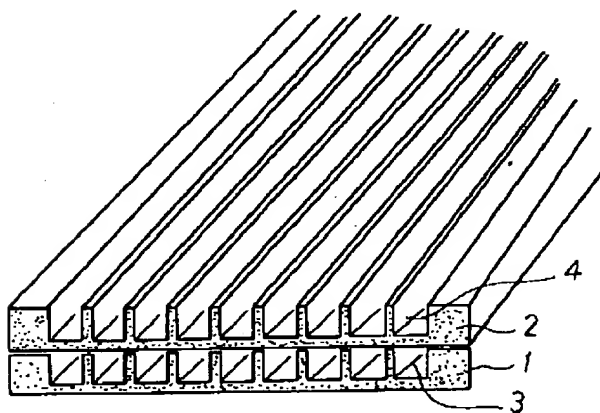
It aims at providing the modifier and reforming system which are efficient as for this invention and convert a fuel into hydrogen gas and whose reduction in size is possible.

【構成】

本発明の改質器は溝を有する複数の平板を積層して流体流路を形成しその一方の平板の溝の表面が改質触媒にて被覆され、他方の平板上の溝の表面が燃焼触媒にて被覆されており、触媒燃焼にて生じた熱で改質反応に必要な熱を供給するものである。

[CONSTITUTION]

The modifier of this invention supplies heat required for modification reaction with the heat which it laminates two or more flat plates which have a slot, and forms a fluid flow path, the surface of the planar slot of one of these is coated with a modification catalyst, and the surface of the slot on the flat plate of another side is coated with the combustion catalyst, and was produced in the catalytic combustion.

**【特許請求の範囲】****[CLAIMS]****【請求項 1】**

溝を有する複数の平板を積層して流体通路を形成し、その隣接する一方の平板の溝の表面に改質触媒が形成され、他方の平板の溝の表面に燃焼触媒が形成されていることを特徴とする改質器。

[CLAIM 1]

It laminates two or more flat plates which have a slot, and forms a fluid passage, and a modification catalyst is formed in the surface of the planar slot of the adjoining one, and the combustion catalyst is formed in the surface of the planar slot on another side.

The modifier characterized by the above-mentioned.

【請求項 2】**[CLAIM 2]**

燃料を触媒反応させて発熱する触媒反応層と、燃料改質を行う改質反応層とを積層した構造を有する改質器において、前記燃料の触媒反応層及び改質反応層への導入、及び触媒反応後の生成物及び改質反応後生成物の外部への排出を内部マニホールドにて行うことを特徴とする改質器。

【請求項 3】

炭化水素基を有する化合物からなる燃料を水素に変換させる触媒を担持した多孔質体を備えた改質器において、触媒が多孔質体中に濃度傾斜を持って分布していることを特徴とする改質器。

【請求項 4】

燃料を収納する燃料タンクと、燃料を改質反応させ水素を発生させる改質器と、燃料タンクから改質器への燃料を送る配管とを備えた改質器において、前記配管の少なくとも一部が形状記憶合金よりなることを特徴とする改質システム。

【請求項 5】

平板が導電体より成る請求項 1 記載の改質器と、酸化剤極と燃料極と両電極間に挟持された電解質板とを積層したことを特

A modifier, in which in the modifier which has the structure which laminated the catalytic-reaction layer which it lets carry out catalytic reaction of the fuel, and generates heat, and the modification-reaction layer which performs fuel reforming, an internal manifold performs ejection to the exterior of the product after the introduction to the catalytic-reaction layer and modification-reaction layer of said fuel, and catalytic reaction, and the product after modification reaction.

[CLAIM 3]

A modifier, in which in the modifier equipped with the porous object for which it carried the catalyst which transforms the fuel which is made up of a compound which has a hydrocarbon group to hydrogen, the catalyst is distributed with a concentration inclination in a porous object.

[CLAIM 4]

A reforming system, in which in the modifier equipped with the fuel tank which accommodates a fuel, the modifier which carries out the modification reaction of the fuel and generates hydrogen, and piping which sends the fuel from a fuel tank to a modifier, at least one part of said piping is made up of a shape memory alloy.

[CLAIM 5]

A fuel cell system, in which the flat plate laminated the modifier of Claim 1 which constitutes of a conductive material, and the electrolyte board clamped between an oxidizing

徴とする燃料電池システム。

agent electrode, a fuel electrode, and both electrodes.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

【 0 0 0 1 】

[0001]

【産業上の利用分野】

本発明は、燃料電池システム、及び燃料電池に水素を供給するために炭化水素基を有する化合物からなる燃料を水素に変換する改質器及び改質システムに関し、特に小型化に適した構造の燃料電池システム、改質器及び改質システムに関する。

[INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to the modifier and reforming system which convert into hydrogen the fuel which is made up of a compound which has a hydrocarbon group, in order to supply hydrogen to a fuel cell system and a fuel cell. Specifically, it is related with the fuel cell system, modifier, and reforming system of the structure appropriate to reduction in size.

【 0 0 0 2 】

[0002]

【従来の技術】

近年、ワープロ、パソコンをはじめとするOA機器や家庭用電化機器は、半導体技術の発達と共に小型化され、さらにポータブル化が要求されている。従来このような要求を満足するために、これらの機器の電源として、手軽な一次電池や二次電池が使用されている。しかし、一次電池や二次電池は、機能上使用時間に制限があり、このような電池を用いた機器では、当然使用時間が限定される。これらの電池を使用した場合、電池の放電

[PRIOR ART]

In recent years, electronic office equipment and electrification devices for home use including a word processor and a personal computer are reduced in size with a growth of semiconductor technology, and portable-ization is demanded further.

Formerly,

In order to satisfy such request,

As a power source of these devices, an easy primary battery and an easy secondary cell are used.

However, a primary battery and a secondary cell have limitation in a functional time.

Naturally by the device using such a battery, a

が終わった後、電池を交換して機器を動かすことはできるものの、従来の一次電池ではその重量に対して使用時間が短く、ポータブルな機器には不向きである。また、二次電池では、放電が終わると充電できる半面、充電のために外部電源を必要とし使用場所が限定されるのみならず、充電時間が必要となり、機器の運転が中断されるという欠点がある。こりように、各種小型機器を長時間作動させるには、従来の一次電池や二次電池では、対応が難しく、より長時間の作動に向けた電源が要求されている。

【0003】

上記の問題点の一つの解決策として、従来の一次電池や二次電池の代わりに燃料電池システムを用いることが挙げられる。燃料電池システムは、現在大型の発電プラントとして実用化されている。燃料電池システムにおいては燃料と酸化剤を燃料電池本体に供給することにより発電するもので、酸化剤として空気を使用し、更に燃料のみを外部から供給することにより、連続して発電できるという利点を有している。そのため燃料電池システムの小型化ができれば、各

time is limited.

When these batteries are used, after discharge of a battery finishes,

What can exchange batteries and can move a device,

With the primary battery of the past,

A time is short to the weight and it is unsuitable for a portable device.

Moreover, if discharge finishes, while it can charge, a place-of-use is not only limited, but for charging, it needs an external energizer and the charging time is needed in a secondary cell, there is a disadvantage that operation of a device is interrupted.

Thus, in order to operate various small devices for a long time, a response is difficult and the primary battery and secondary cell of the past demand the power source suitable for a more nearly prolonged action.

[0003]

As one solution of the above-mentioned problem, using a fuel cell system instead of the primary battery of the past or a secondary cell is mentioned.

The fuel cell system is put in practical use as a large sized power generating plant now.

It generates electricity by supplying a fuel and an oxidizing agent to a fuel-cell main body in a fuel cell system.

It has the advantage that it can generate electricity continuously, by using air as an oxidizing agent and supplying only a fuel from the outside further.

Therefore, if reduction in size of a fuel cell system can be performed, it is very effective in

種小型機器の作動に極めて有効である。 the action of various small devices.

【 0 0 0 4 】

さて、上記燃料電池システムにおいては、通常、炭化水素基を含む化合物及び水からなる燃料を燃料電池本体とは別に設けた改質機構によって水素ガスに改質し、その水素ガスを燃料電池本体に送り発電を行っている。上述の如く燃料電池システムを小型化し、機器に搭載するためには、燃料電池本体のみならず、改質機構も小型化、及び高効率化する必要がある。

[0004]

Now, in the above-mentioned fuel cell system, it modifies the fuel which is usually made up of the compound and water containing a hydrocarbon group to hydrogen gas according to the reforming mechanism provided apart from the fuel-cell main body, sends the hydrogen gas to a fuel-cell main body, and is performing power generation.

In order to consider it as the power generation system for mounting in a device, it reduces in size, and not only a fuel-cell main body but a reforming mechanism needs to attain, and it is necessary for it to be necessary to reduce a fuel cell system in size as mentioned above, and to high-efficiency-ize it.

【 0 0 0 5 】

図 1 9 は周辺機器を含めた従来の改質機構の概略図である。改質槽本体 1 0 1 の槽壁には断熱材 1 0 2 が設けられている。改質槽本体 1 0 1 内に設置されている反応管は外管 1 0 3 及び内管 1 0 4 で構成されており、反応管の内部には、燃料の改質反応を行う改質触媒 1 0 5 が充填されている。改質触媒の材料としては、セラミックスに担持させたニッケル等が用いられている。バーナー 1 0 6 は、改質触媒が十分な改質活性を維持する温度に加熱するために設置され

[0005]

FIG. 19 is the schematic diagram of the reforming mechanism of the past including a peripheral device.

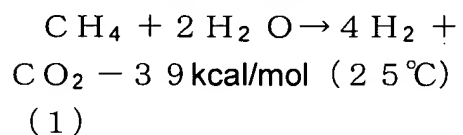
The heat insulating material 102 is provided in the tank wall of the reforming tank-body body 101.

The reaction tube currently installed in the reforming tank-body body 101 comprises an outer tube 103 and an inner pipe 104, and the inside of a reaction tube is filled with the modification catalyst 105 which performs the modification reaction of a fuel.

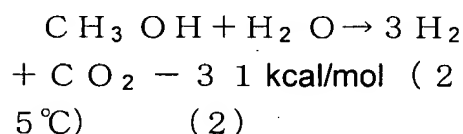
The nickel which it let ceramics carry is used as a material of a modification catalyst.

Burner 106 is installed in order that a

ている。燃料である炭化水素及び水の混合物は、燃料タンク 108 からポンプ 109 により熱交換器 107 に供給される。熱交換器 107 では、バーナー 106 の燃焼排気ガスが持つ熱を用い炭化水素基を含む化合物及び水からなる燃料を加熱して気化させる。気化された燃料は改質槽本体 101 中の反応管に送られ、反応管にて水素に改質された後、燃料電池本体に供給される。一方、炭化水素基を含む化合物と水との混合物を改質して水素ガスを得る反応は、例えばメタンを用いた場合、



となり、また、メタノールを用いた場合、



となり、上記 (1), (2) に例示されるように、いずれも吸熱反応である。上記反応を効率よく生起させるには、通常メタンの場合で 800°C 以上、比較的低温で反応するメタノールを用いた場合でも、少なくとも 150°C 以上の温度に燃料を加熱する必要がある。この加熱を行うために、上述した従来の改質機構においては、バーナー 106

modification catalyst may heat to the temperature which maintains sufficient reforming activity.

The blend of the hydrocarbon which is a fuel, and water is supplied to a heat exchanger 107 with pump 109 from a fuel tank 108.

It makes the fuel which is made up of the compound and water which contain a hydrocarbon group using the heat which the combustion exhaust gas of burner 106 has heat and vaporize in a heat exchanger 107.

After the vaporized fuel is sent to the reaction tube in the reforming tank-body body 101 and is modified with a reaction tube at hydrogen, it is supplied to a fuel-cell main body.

When the reaction which, on the other hand, modifies the blend of the compound and water containing a hydrocarbon group, and obtains hydrogen gas uses methane, $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2 - 39 \text{ kcal/mol}$ (25 degrees C)

(1)

It becomes these, moreover, when methanol is used, $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2 - 31 \text{ kcal/mol}$ (25 degrees C)

(2)

It becomes these, all are endothermic reaction as shown in said (1) and (2).

In order to let the above-mentioned reaction occur efficiently, even when the methanol which is comparatively low temperature and usually reacts 800 degrees C or more in the case of methane is used, it is necessary to heat a fuel in temperature of at least 150 degrees C or more. In order to perform this heat, in the reforming mechanism of the past mentioned above, it is performing heat using the flame of burner 106.

の火炎を用いて加熱を行っている。しかしながら、燃料電池システムを機器に組み込んだり、携帯することを考えると、バーナーの火炎を用いた加熱では火炎、火傷等の災害の危険性が生じる。

【0006】

また、周辺機器へ影響や、安全面を考慮すると反応槽本体101内の熱が外部に漏れないよう断熱材などを設ける必要がある。しかし分厚い断熱材を用いていたのでは、改質機構の小型化には不向きである。

【0007】

また、従来の改質機構における反応管などの配管にステンレス製などのチューブが用いられているが、チューブ自体の体積を必要とするばかりでなく、長さ方向への熱膨張による歪みを吸収するためのスペースを設ける等の工夫をする必要がある。また、粒状の触媒を反応管に詰めて使用する場合、ある程度管径を太くせねばならず、これも小型化の妨げとなる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

However, if a fuel cell system is integrated in a device or it considers carrying, the danger of disaster, such as a flame and a burn, will arise in the heat using the flame of a burner.

[0006]

Moreover, if influence and a safety aspect are considered to a peripheral device, it is necessary to provide a heat insulating material etc. so that the heat in the reaction-vessel main body 101 may not leak outside.

However, if the thick heat insulating material was used, it is unsuitable for reduction in size of a reforming mechanism.

[0007]

Moreover, which stainless steel tube is used for piping, such as a reaction tube in the reforming mechanism of the past.

However, it not only needs the volume of the tube itself, but it becomes as follows.

It is necessary to devise providing the space for absorbing the distortion by the thermal expansion to the length direction etc.

Moreover, when using it, packing a granular catalyst in a reaction tube, it must make pipe diameter thick to some extent, and this also constitutes hindrance of reduction in size.

[0008]

[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

以上述べた如く、改質機構の小型化を考慮した場合、従来の改質機構では、改質反応に関与する熱の供給のために、バーナー、反応槽、反応管などの設備を必要とし、それ自体体積を必要すると共に、安全面の点からも小型化は困難である。

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、上述したようなバーナー、反応槽、反応管などの付帯設備を用いることなく、改質反応に必要な熱を改質触媒に供給することにより、効率良く燃料の改質反応を起こさせ、かつ小型化に適した改質機構及びそれを用いた燃料電池システムを得ることを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明は、溝を有する複数の平板を積層して流体通路を形成し、その隣接する一方の平板上の溝の表面が改質触媒が形成され、他方の平板の溝の表面が燃焼触媒が形成されていることを特徴とする改質器である。

【 0 0 1 1 】

While needing an installation of a burner, a reaction vessel, a reaction tube, etc. and needing the volume in itself by the reforming mechanism of the past for the supply of heat which participates in modification reaction when reduction in size of a reforming mechanism is considered as stated above, reduction in size is difficult also from a point of a safety aspect.

[0009]

This invention lets the modification reaction of a fuel start efficiently by supplying heat required for modification reaction to a modification catalyst, without having been made in order to solve the above-mentioned problem, and using equipments, such as the above-mentioned burner, a reaction vessel, and a reaction tube. And it aims at obtaining the fuel cell system using the reforming mechanism and it appropriate to reduction in size.

[0010]

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM AND OPERATION]

This invention laminates two or more flat plates which have a slot, and forms a fluid passage, and the combustion catalyst is formed for the surface of the planar slot on another side by while adjoining and forming a modification catalyst for the surface of the slot on a flat plate. It is the modifier characterized by the above-mentioned.

[0011]

以下、図1及び図2を用いて本発明の改質器の基本構造を示す。本発明の改質器においては、溝を有する平板（図1中では平板1及び平板2で示す。）を少なくとも2枚以上積層することによって、平板1の溝を有する面と平板2の溝を有しない面により流体流路3を形成し、また、平板2の溝を有する面と平板1の溝を有しない面により流体流路4を形成する。

【0012】

図2に本願発明の改質器の部分断面図を示す。図2に示される平板1及び平板2は各々図1に示される平板1及び平板2に相当するものである。隣接した平板のうちの一つの平板1に形成された溝の表面は改質触媒6が形成されている。また、平板1に隣接した平板2に形成された溝の表面には燃焼触媒5が形成されている。各々の改質触媒6を形成した平板1と燃焼触媒5を形成した平板2は交互に積層されている。

【0013】

上記のような構成の改質器において、図2に示される改質触媒6を形成した平板1の溝を有する面と平板2の溝を有しない面により形成される流体流路3に

Hereafter, the basic structure of the modifier of this invention is shown using FIG.1 and FIG.2.

In the modifier of this invention, it forms the fluid flow path 4 according to the surface which forms the fluid flow path 3 according to the surface which has the slot of a flat plate 1, and the surface which does not have the slot of a flat plate 2, and has the slot of a flat plate 2, and the surface which does not have the slot of a flat plate 1 by laminating at least two or more flat plates (a flat plate 1 and a flat plate 2 showing in FIG. 1) which have a slot.

[0012]

The fragmentary sectional view of the modifier of this invention is shown in FIG. 2.

The flat plate 1 shown in FIG. 2 and a flat plate 2 amount to the flat plate 1 and flat plate 2 which are respectively shown in FIG. 1.

As for the surface of the slot formed in one flat plate 1 in the adjoining flat plate, the modification catalyst 6 is formed.

Moreover, the combustion catalyst 5 is formed in the surface of the slot formed in the flat plate 2 which adjoined the flat plate 1.

The flat plate 1 in which it formed each modification catalyst 6, and the flat plate 2 in which it formed the combustion catalyst 5 are laminated alternately.

[0013]

In the modifier of the above composition, it supplies the fuel which is made up of a compound including hydrocarbon mind, and a blend of water to the fluid flow path 3 formed of the surface which has the slot of the flat plate 1

は、炭化水素気を含む化合物と水の混合物からなる燃料を供給し、改質反応によって水素を生成させる。また、燃焼触媒 5 を形成した平板 2 の溝を有する面と平板 1 の溝を有しない面により形成される流体流路 4 には、燃料と酸素含有気体を供給し、平板 2 の溝の表面にある燃焼触媒 5 によって触媒燃焼反応を起させる。なお、前記酸素含有気体は空気により代用してもよい。

【0014】

ここで流体流路 4 において生起する触媒燃焼反応は、発熱反応であることが必要である。前記触媒燃焼反応により生じる熱は、平板 1 を介して平板 1 の溝を有する面に伝導され、平板 1 の溝の表面の改質触媒 6 において生じる前記改質反応に用いられる。すなわち、本願発明は、燃焼触媒を有する平板 2 と改質触媒を有する平板 1 とを積層させることにより、発熱反応である触媒燃焼反応と吸熱反応である改質反応とを隣り合った位置にて同時に生起させ、改質反応に必要な熱を触媒燃焼反応によって供給するものである。

in which it formed the modification catalyst 6 shown in FIG. 2, and the surface which does not have the slot of a flat plate 2, and lets it form hydrogen by modification reaction.

Moreover, it supplies a fuel and an oxygen-containing gas to the fluid flow path 4 formed of the surface which has the slot of the flat plate 2 in which it formed the combustion catalyst 5, and the surface which does not have the slot of a flat plate 1, and makes a catalyst combustion reaction cause by the combustion catalyst 5 in the surface of the slot of a flat plate 2.

In addition, air may substitute said oxygen-containing gas.

[0014]

The catalyst combustion reaction which occurs in the fluid flow path 4 here needs to be exothermic reaction.

It conducts the heat which it produces by said catalyst combustion reaction to the surface which has the slot of a flat plate 1 through a flat plate 1, and it is used for said modification reaction which it produces in the modification catalyst 6 of the surface of the slot of a flat plate 1.

That is, this invention lets the catalyst combustion reaction which is exothermic reaction, and the modification reaction which are endothermic reaction occur simultaneous in the adjacent position by making the flat plate 2 which has a combustion catalyst, and the flat plate 1 which has a modification catalyst laminate.

It supplies heat required for modification

reaction by a catalyst combustion reaction.

【0015】

それにより、バーナーによる火炎を用いることなく効率よく改質反応を生じさせることができ、またその構造は平板の積層体であるため、バーナーをはじめ反応槽、断熱材、反応管などの付帯設備が不要となり、小型の改質器を提供することができる。

【0016】

また、改質反応を生起させる層と触媒反応を生起させる層と積層させる方法としては、本願発明の構成の他に、一枚の隔壁の一方の面を改質触媒層でコーティングして、他方の面を燃焼触媒層でコーティングしたエレメントを表裏交互に流路を形成して積層する方法、また、材料を押し出し成型することにより多数のハニカム状の流路を形成して隣接する流路に異なった触媒を担持させる方法が考えられるが、上記の構造での改質器の製造を考えた場合、本願発明の如く片面に一種の触媒を形成した平板を積層する方法に比して、各々の触媒層を形成する際の条件（焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気など）を各触媒の形成部位毎に変えることが難しく、そのため、実質的に有効な触媒層

[0015]

Since modification reaction can thereby be produced efficiently, without using the flame by a burner and the structure is a planar laminate, it starts a burner.

Equipments, such as a reaction vessel, a heat insulating material, and a reaction tube, become unnecessary, and it can provide a small-sized modifier.

[0016]

Moreover, it is as the layer which lets modification reaction occur, the layer which lets catalytic reaction occur, and a method of making it laminate, it coats one surface of the dividing wall of one sheet other than the composition of this invention in a modification-catalyst layer, it can consider the method of forming a flow path and laminating the element which coated the surface of another side by the combustion catalyst layer alternately with front and back, and the method of making a catalyst which is different in the flow path which forms the flow path of the form of many honey-comb, and adjoins by extruding and casting material carry.

However, when manufacture of the modifier in the above-mentioned structure is considered, it compares with the method of laminating the flat plate which formed a kind of catalyst in one surface like this invention, it is difficult to change for every formation part of each catalyst of the conditions at the time of forming each catalyst

が形成できない。本発明の改質器においては1枚の平板に対し一種の触媒を形成するため、触媒毎に最適な形成条件が製造が行えるため、実用的である。

【0017】

一方、本発明に係る溝を有する平板の材質は、セラミックス、金属、シリコンなどの半導体、高分子樹脂板等、特に制限されないが、熱伝導率が高い物質が好ましい。

【0018】

溝を有する平板は、上記の材質の平板を機械的に、切削加工、目的溝を凸状に加工して金型で加圧成型して製造する方法が挙げられる。また、化学的加工などによって溝を形成することも可能である。また、エッチング技術、リソグラフィー技術などの微細加工技術を用い、平板の材料表面に感光性レジストを塗布し、目的の溝のマスクを用いて露光、及びエッチングして溝を形成することもできる。改質触媒及び燃焼触媒としては、公知の触媒を使用することができる。

layer (a baking temperature, a firing time, baking atmosphere, etc.), therefore, it cannot form a substantially effective catalyst layer.

Since a kind of catalyst is formed to the flat plate of one sheet in the modifier of this invention and the optimal formation conditions can perform manufacture for every catalyst, it is practical.

[0017]

On the other hand, the planar material in particular that has a slot based on this invention is not limited semiconductors, such as ceramics, a metal, and silicon, a polymeric resin board, etc.

However, the matter with a large thermal conductivity is desirable.

[0018]

The method the flat plate which has a slot processes cutting and the objective slot convex-shaped, press-molds them with a die, and manufactures the flat plate of the above-mentioned material mechanically is mentioned.

Moreover, it can also form a slot by chemical process etc.

Moreover, using ultra-fine processing technology, such as the etching technique and a lithography technology, it can apply a photosensitive resist to a planar material surface, it can expose and etch using a mask of the slot on target, and can also form a slot.

As a modification catalyst and a combustion catalyst, it can use the catalyst of public knowledge.

【0019】

改質触媒は、Pt、Ni、Cu、Zn、Al、Pd、Auなどを単体または合金として用いることができる。また、ZnO、FeO、Cr、Cr₂O₃、BeO、K₂O、WO₃なども用いることができる。また、Fe₂O₃-Cr₂O_{3-k2}OやCr₂O₃-Al₂O₃やFe₂O₃-MoO₃などの多元触媒が挙げられる。

【0020】

また、燃焼触媒としては、Pt、Au、Agなどの貴金属等を単体または合金として用いることができる。更にCu、CuO、Cu₂O、Ag₂O、Zn、Hg、Pd、PdCl₂、Co、OsO₄、Fe、FeO、MoO₃、Cr、V、V₂O₅、TiO₂、TeO、Se、SeO₂、P₂O₅、PbO、Pb、Sn、SnO、Ba、BaO、Ca、などか挙げられる。また、V₂O₅-K₂SO₄-ケイソウ土、ホブカライト(MnO₂、CuO、Co₂O₃、AgO)やAg₂O-Al₂O₃やCu₂O-SeO₂やV₂O₅-K₂SO₄-シリカゲルやFe₂O₃-Cr₂O₃などの多元触媒も挙げられる。

【0021】

これらの触媒は、平板に形成し

[0019]

Pt, Ni, Cu, Zn, Al, Pd, Au, etc. can be used for a modification catalyst as a single separate item or alloy.

Moreover, it can use ZnO, FeO, Cr, Cr₂O₃, BeO, K₂O, WO₃, etc.

Moreover, the plural catalysts of Fe₂O₃-Cr₂O_{3-k2}O, Cr₂O₃-Al₂O₃, Fe₂O₃-MoO₃, etc. are mentioned.

[0020]

Moreover, as a combustion catalyst, it can use precious metals, such as Pt, Au, and Ag, etc. as a single separate item or alloy.

Furthermore, as for gs, Cu, CuO, Cu₂O, Ag₂O, Zn, Hg and Pd, PdCl₂, Co, OsO₄, Fe and FeO, MoO₃, Cr, V₂O₅, TiO₂, TeO, Se and SeO₂, P₂O₅, PbO, Pb, Sn, SnO, Ba, BaO, Ca, etc. are mentioned.

Moreover, a V₂O₅-K₂SO₄-diatom earth, a hopcalite (MnO₂, CuO, Co₂O₃, AgO), Ag₂O-Al₂O₃, and Cu₂O-SeO₂-K₂SO₄-silica gel, etc. are also mentioned.

The plural catalysts of a B₂O₃-K₂SO₄-silica gel, Fe₂O₃-Cr₂O₃, etc. are also mentioned.

[0021]

These catalysts, form a porous object in the

た溝の表面に多孔質体を形成し、多孔質体に島状あるいは粒状に分散して担持させることが、反応面積が増え触媒の利用率が向上するため、好ましい。

surface of the slot formed monotonously, letting a porous object disperse and carry to island or grain shape

It is desirable, in order that reaction area may increase and the utilization factor of a catalyst may improve.

【0022】

多孔質体を平板の溝の表面に形成させるには、種々の方法がある。例えば、平板の溝の表面にアルミナからなる多孔質体を形成する場合、溝表面を金属アルミニウムでコーティングした後、金属アルミニウムを酸素雰囲気中で加熱して酸化するかまたは、酸化剤を作用させて酸化させ、アルミナからなる多孔質体を形成することができる。また、平板自体の材質を酸化処理してもよい。例えば、シリコンからなる基板に溝を形成した後、マスキングして平板の表面を酸化処理すると、溝の表面に SiO_2 からなる多孔質体を形成することができる。

[0022]

In order to make a porous object form in the surface of a planar slot, there are various methods.

For example, after coating the slot surface with metal aluminum, it heats metal aluminum in oxygen atmosphere, and oxidizes, or it lets an oxidizing agent act and makes it oxidize, when forming in the surface of a planar slot the porous object which is made up of an alumina. It can form the porous object which is made up of an alumina.

Moreover, it is sufficient to treat the material of the monotony itself.

For example, if it masks and the planar surface is treated after forming a slot in the base plate which is made up of silicon, it can form the porous object which is made up of SiO_2 on the surface of a slot.

【0023】

また多孔質体の材質は、上記の Al_2O_3 、 SiO_2 の他に、さらにその他の方法で形成される $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、粘度鉱物、 MgO 、 TiO_2 、 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、ケイソウ土、シリコンカーバイド、アランダムなどが挙げられる。

[0023]

Moreover, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ in which the material of a porous object is further formed by the other method other than above Al_2O_3 and SiO_2 , a consistency mineral, MgO , TiO_2 , $(\alpha) - \text{Al}_2\text{O}_3$, a diatom earth, silicone carbide, Alundum, etc. are mentioned.

【0024】

また前記触媒は平板の溝の表面に種々の方法で形成させることができる。例えば、燃焼触媒または改質触媒をターゲットとし、溝を形成した平板にスパッタリングで上記触媒を形成する方法でもよい。スパッタリングにより触媒を形成することにより触媒を均一に平板の溝の表面に形成することができる。

【0025】

この時スパッタリング時の条件として雰囲気ガスとして酸素あるいは水素をアルゴン等の不活性ガス中に0.3Vol %以上～3Vol %以下程度加えたものを用いることが好ましい。それにより不活性ガスのみの雰囲気ガスを用いた場合に比して触媒の活性を高めることができる。

【0026】

また、多孔質体を形成した平板の溝の表面に触媒を担持させるには、スパッタリングで金属触媒を多孔質層に照射したり、触媒金属塩水溶液、あるいはコロイドを多孔質層に含浸後、乾燥、焼成する方法が挙げられる。また、多孔質体の原料成分と触媒成分とを混合スラリーとして平板にコーティングした後、乾燥焼成する方法でもよい。

[0024]

Moreover, it can make said catalyst form in the surface of a planar slot with various methods.

For example, it is possible also by the method of having targeted the combustion catalyst or the modification catalyst and having formed the slot which forms the above-mentioned catalyst by sputtering monotonously.

It can form a catalyst in the surface of a uniformly planar slot by forming a catalyst by sputtering.

[0025]

At this point, as conditions at the time of a sputtering, as an atmosphere gas

Oxygen or hydrogen

In inert gas, such as argon, it is desirable to use what added degree 0.3Vol % or more and not more than -3 Vol%.

As compared with the case where this uses the atmosphere gas of only an inert gas, it can raise the activity of a catalyst.

[0026]

Moreover, in order to let the surface of the planar slot in which it formed the porous object carry a catalyst, the method of irradiating a porous layer, and baking [which bakes and dries] a metal catalyst by sputtering, after impregnating a catalyst metal-salt aqueous solution or a colloid to a porous layer is mentioned.

Moreover, after coating monotonously as a mixing slurry the raw-material component and catalyst component of a porous object, it is

possible also by the method of carrying out the drying baking.

【 0 0 2 7 】

平板の溝の表面に形成した多孔質体に触媒を担持させる場合、図 3 に示される通り、触媒粒子の濃度を傾斜分布させてもよい。図 3 は触媒を担持した多孔体の部分断面図である。図 3 において触媒担持体 1 2 は平板の溝の表面に形成した多孔体を示し、1 1 は触媒粒子を示す。触媒粒子の濃度は燃料の通路の側が最大となるよう形成することが好ましい。

【 0 0 2 8 】

上述の如くの触媒を傾斜濃度を有するように分布させた多孔体は、本願発明の如くの改質器だけでなく、一板の隔壁の一方の面に改質触媒を有し、他方の面を燃焼触媒を有するエレメントを表裏交互に流路を形成して積層するタイプの改質器にも用いることができる。

【 0 0 2 9 】

図 4 は改質器の構成を示す部分断面図である。図 4 に示されるように、触媒担持体 1 2 は多孔体であり、かつ一方の面は燃焼触媒粒子 1 3 が表面の方が高い

[0027]

It is sufficient to carry out skewed distribution of the concentration of catalyst particles as it is shown in FIG. 3, when letting the porous object formed in the surface of a planar slot carry a catalyst.

FIG. 3 is the fragmentary sectional view of the madreporic which carried the catalyst.

In FIG. 3, the catalyst carrier body 12 shows the madreporic formed in the surface of a planar slot, and 11 shows catalyst particles.

As for concentration of catalyst particles, it is desirable to form so that the passage side of a fuel may constitute the maximum.

[0028]

The madreporic over which it distributed the above catalysts so that it might have inclination concentration can use the element which has a modification catalyst in one surface of the dividing wall of not only a modifier like this invention but one board, and has a combustion catalyst for the surface of another side also for the modifier of the type which forms and laminates a flow path alternately with front and back.

[0029]

FIG. 4 is the fragmentary sectional view showing the composition of a modifier.

As shown in FIG. 4, the catalyst carrier body 12 is a madreporic.

And it carries out skewed distribution and one

濃度を持つように傾斜分布して担持されている。また別の面は改質触媒粒子 14 が同様に表面の方が高い濃度を有するよう傾斜分布して形成されている。改質器の構成としては上述の如くの触媒担持体が同種の触媒面が向き合い、かつ流体流路 15, 16 となる空間を持つよう積層する。燃焼触媒粒子 13 の分布を有する部分と、改質触媒粒子 14 の分布を持つ部分の境界には、各々の流路に供給される燃料及び生成物が混合せず、かつ、熱の伝導を妨げない熱伝導性の分離体 17 を設けておくことが好ましい。また各触媒担持体 12 の表面または内部に燃料及び生成物の流路 15 を設けることができる。(図 5)

また濃度傾斜を持つ担持体の内部に燃料及び生成物の通路 16 を設け該通路の径が傾斜変化を持つ担持体を積層して構成することもできる。(図 6)

担持した触媒の濃度傾斜を持つ触媒担持体の成形方法には次の方法が挙げられる。ここで、A または B を触媒または担持材とする。

1) 溶浸法

surface is carried so that the combustion catalyst particles 13 may have concentration with surface high one.

Moreover, it carries out skewed distribution and another surface is formed so that the modification-catalyst particles 14 may have concentration with surface high one similarly.

As composition of a modifier, the above catalyst carrier bodies laminate so that it may have the space which the catalyst surface of a same faces each other, and constitutes the fluid flow paths 15 and 16.

It is desirable to provide the thermally conductive separation body 17 which the fuel and product which are supplied to each flow path do not mix, and does not bar conduction of heat in the limit of the part which has distribution of the combustion catalyst particles 13, and a part with distribution of the modification-catalyst particles 14.

Moreover, it can provide the flow path 15 of a fuel and a product in the surface or the inside of each catalyst carrier body 12.

(FIG. 5)

Moreover, it can also laminate and comprise the carrier body in which it provides passage 16 of a fuel and a product in the inside with a concentration inclination of a carrier body, and the diameter of this passage has inclination change.

(FIG. 6)

The following method is mentioned to the molding method of a catalyst carrier body with the concentration inclination of the carried catalyst.

Here, let A or B be a catalyst or the carrying

material.

1) Infiltration process

【0030】

多孔体Aの空隙に他のBを溶解、滲透させて埋める方法である。多孔体Aよりも融点の低いBを用いて、多孔体とのぬれがよければ毛細管現象で空隙に滲透する。AとBの圧粉体を組み合わせ、焼結接合を兼ねて溶浸することも可能である。また熱処理が必要である。Aの空隙の変化またはAとBとの混合比を変えて圧粉体の使用によりAまたはBの濃度傾斜ができた担持体となる。

2) 粉末圧延法

【0031】

粉末Aを圧延ロールで直接連続的に圧粉板にし、引き続き焼結して多孔質焼結板とし、さらに熱間圧延によって真密度の圧延板とする。この工程のいずれかで、粉末Bを供給し、さらに同じ工程を粉末Bの量を変えて繰り返すことによりAとBの濃度傾斜ができた担持体となる。

3) 容射成形法

【0032】

AとBの溶湯を窒素ガスで噴霧し、冷却コレクタとして丸棒を

[0030]

It is the method of letting other B melt and permeate the clearance of Madreporic A, and filling up.

If a wetting with a madreporic avoids using low B of melting point from Madreporic A, it will permeate a clearance in a capillary phenomena.

It can also soak combining the pressed powder of A and B to serve also as a sinter bonding.

Moreover, heat processing is required.

It becomes the carrier body which changed change of the clearance of A, or the mix ratio of A and B, and was able to do the concentration inclination of A or B by use of a pressed powder.

2) Powder rolling

[0031]

It uses Powder A as a pressed-powder board directly continuously by a roll, and it sinters succeedingly, considers it as a porous sintering board, and considers it as the rolled sheet of a true density with a hot rolling further.

By either of this process, it supplies Powder B and becomes the carrier body which was able to do the concentration inclination of A and B by changing the quantity of Powder B and repeating the still more nearly same process.

3) Thermal spraying molding method

[0032]

It sprays melt of A and B with nitrogen gas, and if the amount of sprayings of A and B is

回転移動させながら容射堆積して成形する方法で、AとBの噴霧量を変えて繰り返し容射堆積して剥がせばAとBの濃度傾斜ができた担持体となる。

4) その他の方法

AとBとの混合比を変えた圧粉体の層を作り焼結鍛造法、熱間等方圧成形法、擬熱間等方圧成形法などでAとBの濃度傾斜ができた担持体となる。

changed, the thermal spraying deposition is carried out repeatedly and it removes by the method of carrying out the thermal spraying deposition and forming, carrying out rotation movement of the round bar as a cooling collector, it will become the carrier body which was able to do the concentration inclination of A and B.

4) The other method

It becomes the carrier body which made the layer of the pressed powder which changed the mix ratio of A and B, and was able to do the concentration inclination of A and B with the sinter forging process, the hot isotropic molding method, the quazi hot isotropic molding method, etc.

【0033】

上述の如くの触媒を傾斜濃度を有するように分布させた多孔体を用いた改質器は、燃料の浸透の多い多孔体の表面層にて最も活性に反応が生起し、また燃料の浸透の少ない多孔体の内部においても反応は生起し、かつ不完全な反応は起こり難い。したがって供給された燃料は、最大限に反応に用いられ、また燃料の不完全な反応に伴うカーボンや一酸化炭素の発生による触媒汚染あるいは、触媒毒となる物質の生成を最小に抑えることができる。また、多孔体の内部でも反応が生起するため、改質反応と触媒燃焼部における熱交換において、熱損失が抑えられる。

[0033]

Reaction occurs most actively in the surface layer of a madreporic with much permeation of a fuel to the modifier using the madreporic over which it distributed the above catalysts so that it might have inclination concentration, and in the inside of the madreporic with less permeation of a fuel, reaction occurs and imperfect reaction does not occur easily.

Therefore, the supplied fuel can restrain to the minimum generation of the matter which is fully used for reaction and constitutes the catalyst contamination or catalytic poison by generating of carbon and carbon monoxide accompanying the imperfect reaction of a fuel.

Moreover, since reaction occurs also inside a madreporic, the heat loss is restrained in the heat exchange in modification reaction and a catalytic-combustion part.

したがって改質器の効率が向上する。

【0034】

さて一方、前述した図1に示される如くの改質触媒を形成した平板と燃焼触媒を形成した平板とを積層した構成の改質器においては、改質触媒6を形成した平板1の溝を有する面と平板2の溝を有しない面により形成される流体流路3には、炭化水素と水の混合物を供給し、燃焼触媒5を形成した平板2の溝を有する面と平板1の溝を有しない面により形成される流体流路4には、燃料と酸素の混合物を供給する必要がある。また、流体流路3下流には生成物である水素及び二酸化炭素及び一酸化炭素が生じ、また、流体流路4には二酸化炭素及び水などの生成物が生じるためこれらの生成物を別々に排出する必要がある。このような積層体の層間に異なった2種以上の流体を供給及び、排出する際には、内部マニホールドを用いることが好ましい。それにより、流体の供給管、排出管が簡素化される。図7は本発明の改質器の一部を示す斜視図である。図7において平板20は流体流路21を形成する溝を有しており、また溝の表面には、燃焼触媒（図示せず。）が形成されている。また、平板

Therefore, the effectiveness of a modifier improves.

[0034]

Now, it sets to the modifier of composition of having laminated the flat plate in which it formed the modification catalyst which it boils as shown in FIG. 1 mentioned above on the other hand, and the flat plate in which it formed the combustion catalyst, in the fluid flow path 3 formed of the surface which has the slot of the flat plate 1 in which it formed the modification catalyst 6, and the surface which does not have the slot of a flat plate 2

It is necessary to supply the blend of a hydrocarbon and water and to supply the blend of a fuel and oxygen to the fluid flow path 4 formed of the surface which has the slot of the flat plate 2 in which it formed the combustion catalyst 5, and the surface which does not have the slot of a flat plate 1.

Moreover, since the hydrogen, the carbon dioxide, and carbon monoxide which are a product arise in fluid flow-path 3 downstream and products, such as a carbon dioxide and water, arise in the fluid flow path 4, it is necessary to discharge these products separately.

It is desirable to use an internal manifold for 2 or more types of fluid which is different in the interlayer of such a laminate, supply and when discharging.

Thereby, the supply pipe of the fluid and an outlet pipe are simplified.

FIG. 7 is the perspective diagram showing a part of modifier of this invention.

22も同様に流体流路23を形成する溝を有しており、また溝の表面には、改質触媒（図示せず。）が形成されており、平板20と平板22は交互に積層されている。（下方の平板20及び平板22を以下、各々平板20a, 20b…、平板22a, 22b…とする。）平板20において流体流路21から矢印24の方向に流出してくる流体（この場合、水素ガス）は、流路と連結して平板に開いている孔25を出て行き、隣接する平板23の同一位置に設けられた孔26を経由し、さらに下方に積層された平板20と同構成の平板20aに設けられた孔25において平板20aにおける流体流路からの流体と合流する。以下平板25bにおいても同様に合流を繰り返し、各平板上の流体流路からの流体は積層構造物の最下部にて排出される。

【0035】

一方、流体の供給については平板22を例にとり説明する。流体の供給は、排出の場合と逆に、平板22の流体流路23の上流に流体流路に連結して設けられている孔27から行われ、隣接

In FIG. 7, the flat plate 20 has the slot which forms the fluid flow path 21, moreover, the combustion catalyst (not shown) is formed on the surface of the slot.

Moreover, the flat plate 22 also has the slot which forms the fluid flow path 23 similarly, moreover, the modification catalyst (not shown) is formed on the surface of the slot, the flat plate 20 and the flat plate 22 are laminated alternately.

(it considers it as the downward flat plate 20 and the following flat plate 22, and each flat plate 20a and 20b... and flat plates 22a and 22) It goes via hole 26 which the fluid (hydrogen gas in this case) which it drains out in the direction of an arrow head 24 from the fluid flow path 21 in a flat plate 20 left hole 25 which it is opening monotonously by bonding with the flow path, and was provided in the same position of the adjoining flat plate 23, furthermore, in the flat plate 20 laminated below and hole 25 provided in flat-plate 20a of this composition, it joins the fluid from the fluid flow path in flat-plate 20a.

In flat-plate 25b, it repeats unification similarly below, and the fluid from the fluid flow path on each flat plate is discharged at the lowest-part of a lamination structure.

[0035]

On the other hand, taking the case of a flat plate 22, it demonstrates supply of the fluid.

Supply of the fluid is performed from hole 27 connected and provided in the upstream of the fluid flow path 23 of a flat plate 22 in the fluid flow path at the case of ejection, and the

した平板 22 に設けられた孔 28 を介してさらに上方に送られる。

【 0 0 3 6 】

このように、流体流路と連結している孔と連結していない孔とを各平板の両端の同位置に備えることによって、改質反応と燃焼反応の各々の系統に供給配管と排出配管とをそれぞれ 1 本ずつ接続するだけでよく、配管が簡素化される。

【 0 0 3 7 】

また、本願発明の如くの内部マニホールドを用いた場合、孔 25 及び孔 26、孔 27 及び孔 28 の設ける位置によって流体流路 21、23 が平行または直交とすることができる。特に流体流路 21 及び 23 とを平行流とし、かつ触媒燃焼の燃料の供給方向と、改質燃料とを同方向に流すよう平板に設ける孔及び各々の燃料供給方向を調整することにより、平板上の温度の分布が均一化し、さらに効率よく改質反応が進むものである。

【 0 0 3 8 】

本願発明の如く、触媒燃焼による発熱反応を起こす層（触媒燃焼層）及び改質反応による吸熱反応を起こす層（改質層）を積層した改質器においては、改質

contrary, and is further sent up through hole 28 provided in the adjoining flat plate 22.

[0036]

Thus, what is sufficient is just to each connect a charging line and one ejection piping to the systems of modification reaction and a combustion reaction at a time by equipping this position of the ends of each flat plate with the hole which is not by bonding with the hole which is by bonding with a fluid flow path.

Piping is simplified.

[0037]

Moreover, when an internal manifold like this invention is used, suppose that the fluid flow paths 21 and 23 are parallel or that it is orthogonal with the position which hole 25 and hole 26, hole 27, and hole 28 provide.

By adjusting the hole which it provides monotonously so that particularly the fluid flow paths 21 and 23 may be made into parallel flow and the supply direction of a fuel and reforming fuel of a catalytic combustion may be poured to a same direction, and each direction of fuel supply, distribution of the temperature on a flat plate homogenizes and modification reaction progress further efficiently.

[0038]

As in this invention, in the modifier which laminated the layer (modified layer) which starts heat-absorption by the layer (catalytic-combustion layer) and modification reaction which cause the exothermic reaction

器全体が改質層にて改質反応が効率よく起こるに足る目的温度まで上昇したならば、燃料を間欠的に供給するかあるいは調節して温度を一定に保つことが好ましい。それにより触媒燃焼層に供給される燃料のむだがなく、また、温度の上昇しすぎによる危険も防止できる。燃料タンクから改質器の触媒燃焼層または改質反応層へ燃料を送る方法としては、燃料タンクと改質器をつなぐパイプに設けたバルブ及び燃料供給量を調節するためのバルブ調節器を用い何らかの方法で制御し、必要量の燃料を供給する方法がある。特に微細加工技術によるマイクロポンプを用いると小型化が可能となる。

【0039】

また、燃料タンクを均一加圧状態とし、燃料タンクと改質器をつなぐパイプの一部を形状記憶合金で形成し、温度変化により該合金製パイプを変形させ、燃料の供給量を調整することも可能である。以下具体的に説明する。

【0040】

図8に形状記憶合金からなる配管を用いた改質システムの一例

by a catalytic combustion, if the whole modifier raises to the objective temperature to which modification reaction are sufficient for happening efficiently in a modified layer, it is desirable if it supplies a fuel intermittently.

Or it adjusts and keeps temperature constant.

There is no futility of the fuel thereby supplied to a catalytic-combustion layer, and it can also prevent danger of depending for raising too much of temperature.

It controls by a certain method using the valve regulator for adjusting the valve and fuel supply amount which were provided in the pipe which connects a fuel tank and a modifier as a method of sending a fuel to the catalytic-combustion layer or modification-reaction layer of a modifier from a fuel tank, and there is the method of supplying the fuel of a required amount.

If the micro pump particularly by ultra-fine processing technology is used, reduction in size will become possible.

[0039]

Moreover, it changes a fuel tank into a uniform pressurization state, forms some pipes which connect a fuel tank and a modifier by a shape memory alloy, and changes this alloy pipe by a temperature change.

It can also adjust the supply amount of a fuel.

It specifically demonstrates below.

[0040]

The conceptual diagram showing an example of the reforming system using piping which

を示す概念図を示す。燃料タンク 41 から本発明の改質器 42 へ燃料供給を行う配管の一部（図中 43 及び 44）が形状記憶合金で形成されている。図において 43 は改質燃料供給用の形状記憶合金配管であり、44 は触媒燃焼燃料供給用の形状記憶合金配管である。改質器 42 は触媒燃焼層と改質層とが積層されており、各層への燃料供給は内部マニホールドにより各々 1 カ所から行なえるようになっている。このような 2 つの改質器は、形状記憶合金配管 43 及び 44 を挟んで積層されている。形状記憶合金配管 43、44 は改質器 42 の燃料供給孔に接続されている。触媒燃焼燃料供給用配管 44 は温度が低いと開いており温度が高くなると閉じるようになっている。

【0041】

また、改質燃料供給用配管 43 は温度が低いと閉じており、温度が高くなると開くようになっている。形状記憶合金配管 43 及び 44 の開閉は具体的には配管がある一定の温度に達すると絞りこみ、折り畳み、潰れる等の形状の変化が生じ、配管を閉じ、その逆の形状変化が起こることにより配管が開く。形状記憶合金配管 43 及び 44 は改質器 42 に積層されることにより

becomes FIG. 8 from a shape memory alloy is shown.

A part of piping (in the drawing(s) 43 and 44) which performs fuel supply is formed in modifier 42 of this invention by the shape memory alloy from the fuel tank 41.

43 is shape-memory-alloy piping for reforming fuel supply in the figure.

44 is shape-memory-alloy piping for catalytic-combustion fuel supply.

As for modifier 42, the catalytic-combustion layer and the modified layer are laminated, an internal manifold can perform now fuel supply to each layer from one place respectively.

Such two modifiers sandwich the shape-memory-alloy piping 43 and 44, and are laminated.

The shape-memory-alloy piping 43 and 44 is connected to the fuel-supply hole of modifier 42. If piping 44 for catalytic-combustion fuel supply has low temperature, it will open it, and if temperature becomes higher, it will close it.

[0041]

Moreover, if piping 43 for reforming fuel supply has low temperature, it has closed it, and if temperature becomes higher, it will open it.

If opening and closing of the shape-memory-alloy piping 43 and 44 reaches the fixed temperature which has piping specifically, narrowing down and when fold, change of shapes, such as being crushed, arises, it closes piping and the reverse shape change takes place, piping will open it.

When modifier 42 laminates, the shape-memory-alloy piping 43 and 44

改質器 4 2 の温度の変化に対応し配管の開閉を行い供給する燃料の量を調節するものである。

corresponds to change of the temperature of modifier 42, and adjusts the quantity of the fuel which supplies by performing opening and closing of piping.

【 0 0 4 2 】

運転開始直後は改質器 4 2 の温度は低いため、触媒燃焼燃料供給用配管 4 4 は、開き改質器 4 2 内の触媒燃焼層に燃料が供給される。該層にて触媒燃焼が生じ改質器 4 2 の温度が上昇し、改質燃料供給用配管 4 3 が開き、改質器 4 2 の改質層に燃料が供給される。また前記触媒層に過剰に燃料が供給され改質器 4 2 の温度が上昇しすぎると、配管 4 4 は閉じ燃料供給は減少する。以上のように配管 4 3 及び 4 4 は改質器 4 2 の温度の変化に応じ燃料の供給量を調節し、改質器の温度を及び改質量を一定に保つと共に、燃料の供給のむだを省く。

[0042]

Since the temperature of modifier 42 is low immediately after a startup, as for piping 44 for catalytic-combustion fuel supply, a fuel is supplied to the catalytic-combustion layer in the difference modifier 42.

A catalytic combustion arises in this layer, the temperature of modifier 42 rises, piping 43 for reforming fuel supply opens, and a fuel is supplied to the modified layer of modifier 42.

Moreover, if a fuel is excessively supplied to said catalyst layer and the temperature of modifier 42 rises too much, piping 44 will close and fuel supply will reduce.

As mentioned above, piping 43 and 44 adjusts the supply amount of a fuel according to change of the temperature of modifier 42, and it excludes the futility of supply of a fuel while it attains the temperature of a modifier and keeps the amount of reforming constant.

【 0 0 4 3 】

また、形状記憶合金を用いた燃料供給配管は、改質器と燃料電池とを組み合わせた燃料電池システムに適用した際に、燃料電池に供給された水素量に応じて、改質器への燃料供給量を調節する機能を持たせることも可能である。以下に具体的に説明する。

[0043]

Moreover, when the fuel charging line using a shape memory alloy is applied to the fuel cell system which combined the modifier and the fuel cell, it can also give the function to adjust the fuel supply amount to a modifier, according to the amount of hydrogen supplied to the fuel cell.

It specifically demonstrates below.

【 0 0 4 4 】

図 9 は形状記憶合金からなる燃料供給配管を適用した燃料電池システムを示す。図 9 において 4 1 は燃料タンク、4 2 は改質器、4 5 は燃料電池である。燃料タンクから改質器へ燃料を供給する配管の一部は形状記憶合金からなる配管 4 6 となっている。配管 4 6 の周囲はヒータ 4 7 が設置され、配管 4 6 を加熱できるようになっている。配管 4 6 はヒータ 4 7 が作動しないと管が開いた状態であり、また、ヒータ 4 7 が作動すると管が閉じた状態となるような配管を用いている。また改質器 4 2 で生じた水素は配管 4 8 により燃料電池に供給される。燃料電池 4 5 の水素供給孔には圧力センサーが設置されている。圧力センサー 4 9 は燃料電池の水素供給量に応じて、配管 4 6 の周囲にあるヒータ 4 7 を作動させるよう設定されている。このような燃料電池システムにおいて、例えば改質器 4 2 から燃料電池の容量よりも過剰に水素が供給された場合、水素供給孔の水素圧が上がるため、圧力センサー 4 9 が作動し、ヒータ 4 7 が作動する。それに伴ない配管 4 6 が閉じ改質器への燃料の供給が停止される。また、水素の供給が少なくなり、水素供給孔の水素圧が

[0044]

FIG. 9 shows the fuel cell system which applied the fuel charging line which is made up of a shape memory alloy.

In FIG. 9, 41 is a fuel tank, 42 is a modifier, 45 is a fuel cell.

A part of piping which supplies a fuel to a modifier is piping 46 which is made up of a shape memory alloy from the fuel tank.

Heater 47 is installed, and the perimeter of piping 46 is arranged so that piping 46 can be heated.

Piping 46 is in the state which the pipe opened, if heater 47 does not act.

Moreover, an action of heater 47 uses piping which will be in the state where the pipe closed. Moreover, the hydrogen produced in modifier 42 is supplied to a fuel cell by piping 48.

The pressure sensor is installed in the hydrogen supply hole of a fuel cell 45.

The pressure sensor 49 is set up so that heater 47 in the perimeter of piping 46 may be operated according to the hydrogen supply amount of a fuel cell.

In such a fuel cell system, since the hydrogen pressure of a hydrogen supply hole is improved when hydrogen is excessively supplied rather than the capacity of a fuel cell from modifier 42, a pressure sensor 49 acts and heater 47 acts.

Piping 46 closes in connection with it, and supply of the fuel to a modifier is stopped.

Moreover, when supply of hydrogen decreases and the hydrogen pressure of a hydrogen supply hole falls, stoppage and piping 46 of the action of heater 47 open, and a fuel is supplied

下がった場合、ヒータ 47 の作動が止り、配管 46 が開き、改質器 42 に燃料が供給される。

【0045】

上記の燃料電池システムにおいては、圧力ヒータの作動圧、ヒータ 47 の温度設定は燃料電池システムの運転状況により適宜選定すればよい。また圧力センサのかわりに温度センサを用いてもよい。

【0046】

このように形状記憶合金を配管に用いることにより、燃料調整用のバルブ調整用器材を使用することなく、小型軽量の改質システムまたは燃料電池システムが得られる。また、燃料のむだを省き効率的に運転させることができる。

【0047】

一方本願発明の構造の改質器は、平板の積層体から構成されるため、燃料電池のスタック（少なくとも燃料極、酸化剤極、及び両電極に挟持された電解質板）と共に積層することができ、改質器と燃料電池が一体となった燃料電池システムを提供できる。それによりコンパクトな発電装置を得ることができる。

【0048】

to modifier 42.

[0045]

What is sufficient is just to specify suitably the operating pressure of a pressure heater, and the temperature setting of heater 47 by the operating condition of a fuel cell system in the above-mentioned fuel cell system.

Moreover, it is sufficient to use a thermo sensor instead of a pressure sensor.

[0046]

Thus, the reforming system or fuel cell system of a small-size and lightweight is obtained, without using the equipment for valve adjustment for fuel adjustment by using a shape memory alloy for piping.

Moreover, it can exclude the futility of a fuel and can make it operate efficiently.

[0047]

On the other hand, since the modifier of the structure of this invention comprises planar laminates, it can laminate it with the stack (electrolyte board pinched to support by a fuel electrode, an oxidating agent electrode, and both electrodes at least) of a fuel cell, and it can provide the fuel cell system with which the modifier and the fuel cell were united.

Thereby, it can obtain a compact electrical power generating device.

[0048]

図 10 に本願発明の改質器と燃料電池スタックの積層体からなる燃料電池システムの概略図を示す。図 10 において 30 は、平板に燃焼触媒、または改質触媒を形成した平板を積層した本願発明の改質器である。また、31 は電解質板、32 は燃料極、33 は酸化剤極である。燃料極 32 及び酸化剤極 33 にはそれぞれ水素ガス及び、酸化剤ガスの流路 34, 35 が設けられている。

【0049】

改質器 30 の改質触媒を有する流路には、メタノール等の炭化水素基を有する化合物及び水蒸気の混合物からなる燃料が供給される。生成物の水素ガスは別系統の流路を通して燃料電池の燃料極 32 に供給される。また、改質触媒を有する流路を燃料極に隣接して構成し該流路にて生ずる水素が直接隣接した燃料極の酸化酸ガス流路に供給されるよう構成すれば、配管が簡略化される。この場合、燃料極と改質触媒を形成した平板との間に水素ガス選択性透過膜 37 を設けておくと純粋な水素のみが燃料極に供給され好ましい。また、改質器 30 の燃焼触媒を有する流路には、燃料と燃焼用の空気

The schematic diagram of the fuel cell system which becomes FIG. 10 from the modifier of this invention and the laminate of a fuel cell stack is shown.

In FIG. 10, 30 is the modifier of this invention which laminated the flat plate which formed the combustion catalyst or the modification catalyst monotonously.

Moreover, as for 31, a fuel electrode and 33 are oxidizing agent electrodes an electrolyte board and 32.

The flow paths 34 and 35 of hydrogen gas and oxidizing-agent gas are each provided in the fuel electrode 32 and the oxidizing agent electrode 33.

[0049]

The fuel which is made up of a compound which has hydrocarbon groups, such as methanol, and a blend of water vapor is supplied to the flow path which has the modification catalyst of modifier 30.

Hydrogen gas of a product is supplied to the fuel electrode 32 of a fuel cell through the flow path of another system.

Moreover, piping will be simplified, if it comprises so that the oxidation acid gas passageway of the fuel electrode which the hydrogen which comprises the flow path which has a modification catalyst adjacent to a fuel electrode, and it produces in this flow path adjoined directly may be supplied.

In this case, when the hydrogen gas permselective membrane 37 is provided between the fuel electrode and the flat plate in which it formed the modification catalyst, only

として外部から空気を取り入れるかあるいは燃料電池の空気極 33 からの廃ガスまたはそれらを混合して供給する。該流路に供給する燃焼用の燃料としては外部から炭化水素類あるいは燃料極からの廃ガス（未反応の水素）を供給する。

【0050】

本願発明の改質器は、燃焼触媒を形成した平板において、発熱反応が生じその熱が改質触媒を形成した平板における吸熱反応に用いられる。また、燃料電池においては、発電時には熱が発生するが、起動時には作動温度まで加熱したり、発電時に適正な温度まで加熱するためにも利用できる。

【0051】

燃料電池と本願発明の改質器を積層することにより、コンパクト化を図れるのみならず、各々で発生する熱を相互に利用することが容易となり熱の利用効率を向上させることができる。

【0052】

図10においては、燃料電池の

pure hydrogen is supplied to a fuel electrode and is desirable.

Moreover, it takes in air in the flow path which has the combustion catalyst of modifier 30 from the exterior as air for a fuel and combustion, or mixes and supplies the waste gas from the air electrode 33 of a fuel cell, or them to it.

As the fuel for combustion which it supplies to this flow path, from the outside, it supplies hydrocarbons or the waste gas (unreacted hydrogen) from a fuel electrode.

[0050]

The modifier of this invention is used for the endothermic reaction in which exothermic reaction arose and the heat formed the modification catalyst and which can be set monotonously in the flat plate in which it formed the combustion catalyst.

Moreover, in a fuel cell, heat occurs at the time of power generation.

However, also in order to heat to yield temperature at the time of starting and to heat to appropriate temperature at the time of power generation, it can utilize.

[0051]

It can become easy to utilize mutually the heat which it generates in each, and it can make the utilization factor of heat it not only to be able to attain miniaturization, but improve by laminating the modifier of a fuel cell and this invention.

[0052]

In FIG. 10, the stack of a fuel cell described one

スタックが一つの例について記載したが、さらに複数の燃料電池及び改質器を交互に積層してもよい。燃料電池スタックを複数個直列に積層したものと改質器を積層してもよい。

【0053】

また、改質器を形成する平板を電気導電性を有する材料で形成し、燃料電池スタックと積層することにより、改質器の積層された平板を介して燃料電池のスタックが電氣的に直列に接続される。そのため、改質器を介して積層された燃料電池のスタック間の配線が不要となり、全体の積層構造の両端にシステム全体の電力を取り出すことが可能となる。

【0054】

本発明では、積層する燃料電池の種類を限定するものではなく、炭化水素を改質した燃料を用いる燃料電池であればよい。例えば、固体高分子電解質膜（例えば商品名 N a f i o n D u P o n t 社製）、水素イオン伝導体（例えばヒドロニウムあるいはアンモニウムβアルミナもしくはβガリア、三酸化セリウムストロンチウムの焼結体）を電解質に用いた燃料電池、酸素イオン伝導体（例えば、安定化ジルコニウム）を電解質に用いた

example.

However, it is sufficient to laminate alternately further two or more fuel cells and modifiers.

It is sufficient to laminate the thing and modifier which laminated two or more fuel cell stacks serially.

[0053]

Moreover, the stack of a fuel cell is electrically connected serially through the flat plate by which the modifier was laminated by forming the flat plate which forms a modifier with the material which has electric electroconductivity, and laminating with a fuel cell stack.

Therefore, wiring between the stacks of the fuel cell laminated through the modifier becomes unnecessary, and it becomes possible to take out a system-wide electric power to the ends of the whole lamination structure.

[0054]

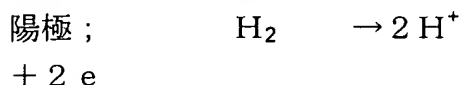
What is sufficient is just a fuel cell using not the thing that limits the kind of fuel cell to laminate in this invention but the fuel which modified the hydrocarbon.

For example, the fuel cell which used the solid-polymer-electrolyte film (for example, product made by brand-name Nafion Du Pont) and the hydrogen-ion conductor (for example, sintered compact of a hydronium, an ammonium (beta) alumina or a (beta) gallia, and trioxide cerium strontium) for the electrolyte, the fuel cell which used the oxygen ion conductor (for example, the stabilization zirconium) for the electrolyte are mentioned.

燃料電池などが挙げられる。

【0055】

また図10において、電気導電性を有する材料からなる平板を用いた改質器と燃料電池の積層体を形成する場合、改質器の改質触媒を有する流体流路を流体流路36とし、流体流路36と燃料電池燃料極の水素ガス流路34との間に、両面が触媒活性と電気伝導性を有する水素イオン（プロトン）伝導膜37を備えることによって、改質触媒層で改質された流体中から選択的に水素を燃料電池燃料極の流体中に移動させて燃料電池燃料極で反応させることが可能である。改質触媒を有する流体流路36では炭化水素基を含む化合物が改質されて水素、一酸化炭素、二酸化炭素が生成するが、流体中には未反応の炭化水素類や水も残留している。この流体と燃料電池燃料極の流体の間に両面が触媒活性と電気伝導性を有する水素イオン（プロトン）伝導膜37を設置すると、改質触媒を有する流路36に接する膜の表面を陽極とし、燃料電池燃料極の流路34に接する側の膜の表面を陰極として電位差を生じる。この時、膜の陽極と陰極では以下の反応が起こる。



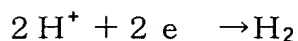
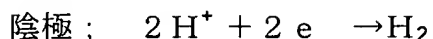
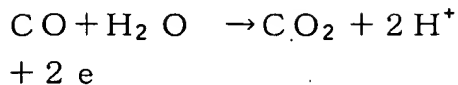
[0055]

Moreover, it sets in FIG. 10, it makes into the fluid flow path 36 the fluid flow path which has the modification catalyst of a modifier when forming the laminate of the modifier and fuel cell using the flat plate which is made up of material which has electric electroconductivity, and is between the fluid flow path 36 and the hydrogen gas flow path 34 of a fuel-cell fuel electrode, it can make it able to transfer into the fluid of a fuel-cell fuel electrode, and can let hydrogen react by a fuel-cell fuel electrode alternatively out of the fluid modified in the modification-catalyst layer, when both surfaces are equipped with the hydrogen-ion (proton) conduction film 37 which has a catalyst activity and electrical conductivity.

In the fluid flow path 36 which has a modification catalyst, the compound containing a hydrocarbon group is modified and hydrogen, carbon monoxide, and a carbon dioxide form. However, unreacted hydrocarbons and water also remain in the fluid.

If both surfaces install the hydrogen-ion (proton) conduction film 37 which has a catalyst activity and electrical conductivity between this fluid and the fluid of a fuel-cell fuel electrode, let the surface of the film which touches the flow path 36 which has a modification catalyst be an anode, it produces an electrical potential difference by using as a cathode the surface of the film of the side which touches the flow path 34 of a fuel-cell fuel electrode.

At this point, the following reaction occurs in a

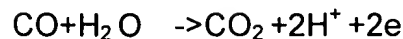
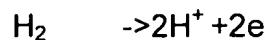


【0056】

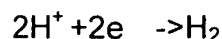
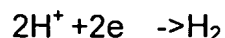
この反応によって、改質触媒層の流路の流体中の水素と一酸化炭素の分圧が低下し、改質反応の進行が促進される。また、燃料電池燃料極の流路36に接する側の膜の表面では水素のみが生成して、高純度な水素が燃料電池燃料極で発電のために使用される。膜の両側の電位差は、電氣的・構造的に積層されている燃料電池から生じる電力の一部を消費して生じさせるため、外部からの電力供給は不要である。また、改質器が電気導電性を有するため、燃料電池スタックとの電氣的な積層が可能であり、電気配線が不要である。本発明によれば、改質反応と燃料電池の電極反応が促進されるため、炭化水素の利用効率向上と装置のコンパクト化が図れる。さらに、本発明においては燃料電池スタックの各々に電氣的に並列にコンデンサーや2次電池を接続することによって、シス

membranous anode and a membranous cathode.

Anode;



Cathode;



[0056]

The partial pressure of the hydrogen and carbon monoxide in the fluid of the flow path of a modification-catalyst layer falls, and advance of modification reaction is promoted by this reaction.

Moreover, on the surface of the film of the side which touches the flow path 36 of a fuel-cell fuel electrode, only hydrogen forms and high purity hydrogen is used by a fuel-cell fuel electrode for power generation.

The electrical potential difference of membranous both sides, in order to consume a part of electric power which it produces from the fuel cell currently laminated electrically and structurally and to make it generated, the electric power supply from the outside is unnecessary.

Moreover, since a modifier has electric electroconductivity, it can perform an electric lamination with a fuel cell stack, and an electrical wiring is unnecessary.

According to this invention, since modification reaction and the electrode process of a fuel cell are promoted, it can attain a utilization effectiveness improvement of a hydrocarbon,



テムの起動時など燃料電池電極での発電が不十分の時でも外部への電力供給が可能である。また、コンデンサーや2次電池は改質器の流路から水素イオン導伝性膜を介して水素を燃料電池燃料極に供給する場合の起動時の電力源にもなり、システムの起動が容易になる。

and miniaturization of an apparatus.

Furthermore, by connecting a capacitor and a secondary battery to juxtaposing electrically in this invention at each of a fuel cell stack, even when power generation with fuel-cell electrodes, such as the time of starting of a system, is inadequate, the electric power supply to the exterior is made.

Moreover, a capacitor and a secondary battery also become a source of an electric power at the time of starting in the case of supplying hydrogen to a fuel-cell fuel electrode through a hydrogen ion conductive film from the flow path of a modifier, starting of a system becomes easy.

【0057】

[0057]

【実施例】

以下実施例により本発明の改質器を説明する。

[EXAMPLES]

An Example demonstrates the modifier of this invention below.

【実施例1】

[EXAMPLE 1]

【0058】

[0058]

0. 1 mm厚さのニッケル板に感光レジストを塗布し、0. 1 5 mm間隔で0. 3 mmピッチで露光現像後エッチングし、幅0. 1 8 mmで深さ0. 6 mmでピッチ0. 3 mmの溝を形成したニッケル製の平板を複数枚作成した。

It carried out several creation of the flat plate made from nickel which applied the photosensitizing resist to the nickel board of 0.1 mm thickness, etched after exposure image development by 0.3 mm pitch at intervals of 0.15 mm, and formed pitch 0.3 mm slot in a depth of 0.6 mm with a width of 0.18 mm.

【0059】

[0059]

得られた平板にマスキングした

After masking on the obtained flat plate, it



後、白金をターゲットとし、圧力 10^{-3} Torr、酸素 1% を含有したアルゴン雰囲気中で 10 秒間スパッタし、平板の溝の表面に平均厚さ $0.5 \mu\text{m}$ の島状の燃焼触媒を形成した。同様の方法で燃焼触媒を形成した平板（以下平板 2 とする）を 10 枚作成した、他方上記の方法と同様な方法にてエッチングしたニッケル製の平板にマスキングした後、銅と亜鉛の合金をターゲットとし、圧力 10^{-3} Torr、水素 1% のアルゴン雰囲気中で 10 秒間スパッタし、平板の溝の表面に平均厚さ $0.5 \mu\text{m}$ の島状の改質触媒を形成した。同様の方法で改質触媒を形成した平板（以下平板 1 とする。）を 10 枚作成した。上記方法で得られた平板 1 と平板 2 とを、図 1 に示されるように順次交互に積層し、外装をガラス綿、及びアルミニウム箔で巻き付け、改質器を得た。

【0060】

次に、以上のようにして得られた改質器について、運転を行なった。溝の表面に燃焼触媒を有する流体流路 4 に、メタノールと空気とを混合燃料を流したところ、流体流路 4 内の温度が 200°C 程度に上がったため、流体流路 3 にメタノールと水とを 1:1 に混合した燃料を流した。

targeted platinum, carried out the spatter for 10 seconds in the argon atmosphere containing pressure 10^{-3} Torr and 1% of oxygen, and formed the insular combustion catalyst with an average thickness of 0.5 micrometer in the surface of a planar slot.

After masking on the flat plate made from nickel which etched the flat plate (it considers it as a flat plate 2 below) which formed the combustion catalyst by the similar method by the method of the another side above made ten sheets, and the similar method, it targets alloy of copper and zinc, it carries out a spatter for 10 seconds in pressure 10^{-3} Torr and the argon atmosphere of 1% of hydrogen, it formed the insular modification catalyst with an average thickness of 0.5 micrometer in the surface of a planar slot. It made ten flat plates (it considers it as a flat plate 1 below) which formed the modification catalyst by the similar method.

As shown in FIG. 1, it laminated alternately the flat plate 1 and flat plate 2 which were obtained by the above-mentioned method one by one, and it wound the exterior by the glass wool and the aluminium foil, and obtained the modifier.

[0060]

Next, it performed operation about the modifier obtained as mentioned above.

To the fluid flow path 4 which has a combustion catalyst on the surface of a slot, since the temperature in the fluid flow path 4 went up methanol and air to about 200°C when composite fuel was poured, it poured the fuel which mixed methanol and water in the fluid flow path 3 1:1.

その結果メタノールと水が気化し、さらに水素が変換された。メタノールの水素への変換率は60%~70%であった。

As a result, methanol and water vaporized and hydrogen was converted further. The conversion rate to the hydrogen of methanol was 60% - 70%.

【実施例 2】**[EXAMPLE 2]****【0061】****[0061]**

溝を形成した平板に、改質触媒及び燃焼触媒を形成する際のスパッタリング時のガス雰囲気、圧力 10^{-3} Torr、酸素1%を含有したアルゴン雰囲気である以外は、実施例1と同様な方法で改質器を得た。

It obtained the modifier by the similar method as Example 1 except the gas atmosphere at the time of the sputtering at the time of forming a modification catalyst and a combustion catalyst monotonously in which it formed the slot being the argon atmosphere containing pressure 10^{-3} Torr and 1% of oxygen.

【0062】**[0062]**

得られた改質器について実際に運転を行った。溝の表面に燃焼触媒を有する流体流路4に、メタノールと空気との混合燃料を流したところ、実施例1の場合に比して5倍の体積の燃料を流した時点で流体流路4の温度が200℃程度に上った。次に、流体流路3にメタノールと水とを1:1に混合した燃料を流した。その結果メタノールと水が気化し、さらに水素に変換された。メタノールの水素への変換率は15%~25%であった。

It actually performed operation about the obtained modifier.

When the composite fuel of methanol and air was poured to the fluid flow path 4 which has a combustion catalyst on the surface of a slot, and the fuel of one 5 times the volume of this was poured as compared with the case of Example 1, the temperature of the fluid flow path 4 went up to it at about 200 degrees C.

Next, it poured the fuel which mixed methanol and water in the fluid flow path 3 1:1.

As a result, methanol and water vaporized and it converted into hydrogen further.

The conversion rate to the hydrogen of methanol was 15% - 25%.

【実施例 3】**[EXAMPLE 3]****【0063】****[0063]**

本実施例においては、改質器に内部マニホールドを設け改質触媒を有する流体流路への燃料供給・生成物排出方向と、燃焼触媒を有する流体流路への燃料供給・生成物排出の方向とが直交した場合の実施例を示す。

In this Example, an Example when the fuel supply and the product ejection direction to the fluid flow path which provides an internal manifold in a modifier and has a modification catalyst, and the direction of the fuel supply and product ejection to the fluid flow path which has a combustion catalyst intersect perpendicularly is shown.

【0064】

まずシリコンウェーハ（（100）面、500 μm 厚）を熱酸化することにより、表面に SiO_2 を形成し、リソグラフィ技術を用いて所定のパターンを転写した後、フッ化水素酸で SiO_2 の選択除去を行った。次に、エチレンジアミン系の水溶液を用いた異方性エッチングを行うことにより、ウェーハの表面に図11の如く台形状の溝52を形成した。この時、溝の深さは約100 μm とし、ピッチは約1mmとした。溝の両端は各々の溝を通過した流体が混合するように深溝53、54を形成してあり、一方は下方からの流路との接続のために開放とし、他方は上部との接続のために上部のみを開放とした。また、本ウェーハを燃料ガス用及び加熱流体用に交互に積層した時の一方の流体の経路接続用に、開放した溝55を形成した。各エッチング工程終了後、ダイシングにより全体のシリコン基板5

[0064]

After forming SiO_2 in the surface and transferring a prescribed pattern using a lithography technology by carrying out thermal oxidation of the silicon wafer (100) (a surface, 500 micrometer thickness) first, it was hydrofluoric acid and performed choice elimination of SiO_2 .

Next, it formed slot 52 on the trapezoid shape like FIG. 11 on the surface of the wafer by performing anisotropic etching using the aqueous solution of an ethylenediamine type.

At this point, it set the depth of a slot to about 100 micrometer, and the pitch could be about 1 mm.

The ends of a slot have formed deep slots 53 and 54 so that the fluid which passed through each slot may mix.

One side considered it as opening for the connection with the flow path from a downward direction, and another side considered only upper part as opening for the connection with upper part.

Moreover, it formed the opened slot 55 in pathway connection of one fluid when laminating this wafer alternately in the object for fuel gas, and the heat fluid.

1 形状を図 11 の如くとした。

It carried out the silicon-substrate 51 whole shape like FIG. 11 by dicing after each etching process completion.

【0065】

前記の如く流体経路を形成したシリコン基板 51 にスパッタ法等により、経路内に燃焼触媒層を形成した。また別途シリコン基板 51 と同様な方法で図 12 に示すような形状のシリコン基板 56～60 を製造した。シリコン基板 56、58 には燃焼触媒を形成し、シリコン基板 57 には改質触媒を形成した。図 12 の如く改質反応用基板 57 及び触媒燃焼用基板 56 が直交するように各ウェーハを直接接着法により接着し積層した。直接接着することにより、例えば基板 56 と 57 との接着により、基板 56 の表面に形成した溝は基板 57 の底面により各々 1 本の流路となる。

[0065]

By the sputtering method etc., it formed the combustion catalyst layer in the pathway at the silicon substrate 51 which formed the fluid pathway as mentioned above.

Moreover, it manufactured the silicon substrate 56-60 of a shape as shown in FIG. 12 by the similar method as a silicon substrate 51 separately.

It formed the combustion catalyst in silicon substrates 56 and 58, and formed the modification catalyst in the silicon substrate 57.

It attached by the direct attaching method and laminated each wafer so that the base plate 57 for modification reaction and the base plate 56 for catalytic combustions might intersect perpendicularly like FIG. 12.

By attaching directly, the slot formed in the surface of a base plate 56 by bond with base plates 56 and 57 becomes one flow path respectively by the base of a base plate 57.

【0066】

改質反応用基板 57 の上下が媒燃焼用基板 56 及び 58 となる構造とすることにより、燃料ガスの改質部を均一に加熱することができる。また、積層構造の最下部及び最上部には各流体の配管用に燃料ガス入口 62、改質後の水素含有ガス出口 64 及び加熱用ガス入口 61、出口 6

[0066]

By making as structure where the upper and lower sides of the base plate 57 for modification reaction constitute the base plates 56 and 58 for intermediation combustion, it can heat the reforming part of the fuel gas uniformly.

Moreover, it formed the fuel gas inlet 62, the hydrogen-containing-gas outlet 64 after reforming and the gas inlet 61 for heat, and outlet 63 in the lowest-part and top of the

3を図14の如く形成した。

lamination structure like FIG. 14 for piping of each fluid.

【0067】

本発明に係わる改質器の断面図を図13に示した。前記の如く積層した基板を、シリコンをエッチングすることにより作製した固定治具65、66で改質装置内に固定した。固定治具には燃料ガス及び加熱流体用の微小な貫通孔を形成してあり、低融点ガラス等で配管と接続した。

[0067]

Sectional drawing of the modifier concerning this invention was shown in FIG. 13.

It fixed in the modifier the base plate laminated as mentioned above by the fixing jigs 65 and 66 produced by etching silicon.

It has formed the fuel gas and the micro through-hole for heat fluid in the fixing jig.

It connected with piping with low melting glass etc.

【0068】

また、燃料供給タンクから改質装置への経路には、微細加工技術により作製したマイクロポンプ72、73を設置した。このマイクロポンプはシリコンとパイレックスガラスを陽極接合により作製される。シリコンのエッチングにより流体の流路を形成し、またパイレックスガラスにはエッチングによりダイヤフラムを形成してあり、ダイヤフラムの上部にピエゾアクチュエータが取り付けられている。このアクチュエータに電圧を印加することにより、ダイヤフラムが上下することにより流体を所定量流すことが可能となる。

[0068]

Moreover, it installed the micro pumps 72 and 73 produced with ultra-fine processing technology in the pathway from a fuel service tank to a modifier.

This micro pump is produced by anode junction in silicon and a Pyrex glass.

It forms the flow path of the fluid by etching of silicon, and has formed the diaphragm in the Pyrex glass by etching.

The piezo actuator is attached to the upper part of a diaphragm.

By impressing a voltage to this actuator, when a diaphragm fluctuates, it becomes possible to pour the fluid by a predetermined amount.

【実施例4】

また、担持した触媒が傾斜濃度分布を有する多孔体を用いた改

[EXAMPLE 4]

Moreover, the carried catalyst shows the Example of the modifier using the madreporic

質器の実施例を示す。

which has inclination concentration distribution.

【0069】

酸化アルミニウム（融点 2050℃）粉体 33 g を開口径 1 mm のホッパーにに入れて自然落下させ、ニッケル金属粉（融点 1455℃）10 g を開口径 0.1 mm のホッパーにに入れて秒速 50 mm で往復運転している 2500℃ に加熱したタングステン（融点 3370℃）板の上に均一に落下させる。粉体の落下点の両サイドに 2500℃ に加熱したタングステン（融点 3370℃）ロールを加重 10 kg から秒速 100 g で減圧しながら厚さ 2 mm のニッケル担持酸化アルミニウム圧延体を成形する。同様にしてニッケル金属粉のかわりに白金（融点 1773℃）を用いて白金担持酸化アルミニウム圧延体を成形する。それら圧延体をタングステン板から剥し、銅（融点 1083℃）の溶湯中にタングステン板から剥した圧延体の面を側面まで浸漬し溶浸した後取りだし、一対の両端の側面をそれぞれ切り落としその切り落とし面が交叉するように銅でぬれた面を重ね熱圧着し結着した。

【0070】

[0069]

It puts 33g of aluminium oxide (2050 degrees C of melting point) fine particles into a hopper with an aperture diameter of 1 mm, and they carry out natural fall.

It makes it fall uniformly on tungsten (3370 degrees C of melting point) board heated at 2500 degrees C which puts 10g (1455 degrees C of melting point) of nickel metal powders into a hopper with an aperture diameter of 0.1 mm, and is carrying out both-way operation at 50 mm/s.

It forms the nickel carrying aluminium oxide rolling body of thickness 2 mm, reduce pressuring tungsten (3370 degrees C of melting point) roll heated at 2500 degrees C at both the sides of the falling point of a fine particle at 100 g/s from 10kg of loads.

It uses platinum (1773 degrees C of melting point) instead of a nickel metal powder similarly, and forms the platinum carrying aluminium oxide rolling body.

It took out, after immersing and soaking the surface of the rolling body which removed these rollings body from the tungsten board in the removal from a tungsten board, and copper (1083 degrees C of melting point) molten metal to side face, it each cut off the side face of a pair of ends, and it stacked up and carried out the thermocompression bonding of the surface which got wet with copper so that it might cut off and a surface might cross, and bound it.

[0070]

この成形板をニッケル担持酸化アルミニウム圧延体面はニッケル担持酸化アルミニウム圧延体面に、白金担持酸化アルミニウム圧延体面は白金担持酸化アルミニウム圧延体面に切り口をそろえて6枚積層して改質器を組み立てた。

【0071】

貫通路を持つ白金担持酸化アルミニウム多孔質圧延体の切り落とし面からメタノール蒸気と過剰の空気を2気圧で流動させ、一方貫通路を持つニッケル担持酸化アルミニウム多孔質圧延体の切り落とし面からメタノール蒸気と等モルの水蒸気を2気圧で流動させる。そしてリホーマーの一部を150℃以上に上げてメタノールと酸素を着火したところ、100時間以上水素発生濃度の変化は見られなかった。

【実施例5】**【0072】**

本実施例においては、本願発明の改質器において、燃料タンクから改質器へ燃料供給する配管に形状記憶合金からなる配管を適用した場合の燃料電池システムについて説明する。

【0073】

Nickel carrying aluminium oxide rolling dignity arranged this forming board with nickel carrying aluminium oxide rolling dignity, platinum carrying aluminium oxide rolling dignity arranged the cut end with platinum carrying aluminium oxide rolling dignity, and it laminated six sheets, and assembled the modifier.

[0071]

The platinum carrying aluminium oxide porous rolling body with a penetration path cuts off, and it lets the methanol vapour and excess air flow with two atmospheric pressures from a surface. The nickel carrying aluminium oxide porous rolling body which has a penetration path on the other hand cuts off, and it lets the methanol vapour and equimolar water vapor flow with two atmospheric pressures from a surface. And when a part of reformer was raised to 150 degrees C or more and methanol and oxygen were fired, change of hydrogen generating concentration was not seen for 100 hours or more.

[EXAMPLE 5]**[0072]**

In this Example, it sets to the modifier of this invention, it demonstrates the fuel cell system at the time of applying to a modifier piping which turns into piping which carries out fuel supply from a shape memory alloy from a fuel tank.

[0073]

図14のように表裏面に半田鍍金した厚さ0.2mm、大きさ100×300mmの薄いニッケルにあらかじめ補給孔92、排気孔93、通気口94として径5mmの穴4つ開けた。さらに、表面をエッチングしてピッチ1mm、長さ70mm、幅0.5mm、深さ0.1mm細溝89、燃料補給溝90及び排気溝91として幅10mm、深さ0.1mmを作成した。改質用、燃焼用それぞれ3枚ずつ作成した。このように作成した基板表面の細溝部の凹凸及び各溝を除いた部分にカバーを付け燃焼用には酸化触媒を改質用には改質触媒をそれぞれスパッタで薄く付けた。これらを交互に積層し230℃でプレスし積層し改質器とした。上記の方法で得られた改質器を用い、図15のように燃料電池システムを作成した。

【0074】

41は燃料タンク42は上記改質器、45は燃料電池である。配管系は均一に加圧できるようにした燃料タンク41から改質器42に燃料を供給する配管の一部に形状記憶合金配管46が用いられている。この形状記憶

It is the four hole open beam of 5 mm of diameters as the replenishment hole 92, an exhaust hole 93, and a vent hole 94 beforehand to thickness 0.2 mm which carried out solder plating like FIG. 14 in the front and back surface, and thin nickel with a size of 100*300 mm.

Furthermore, it etched the surface and made a width of 10 mm, and a depth of 0.1 mm as pitch 1 mm, length 70 mm, a width of 0.5 mm, depth a fine groove 89 of 0.1 mm, the refueling slot 90, and an exhaust slot 91.

It made the object for reforming, and three objects for each combustion at a time.

Thus, it attached the cover to the convexoconcave of the fine-groove part on the made surface of a base plate, and the part except each slot, and it attached the oxidation catalyst to combustion and each attached the modification catalyst to reforming thinly by the spatter.

It laminated these alternately, pressed and laminated at 230 degrees C, and considered it as the modifier.

It made the fuel cell system like FIG. 15 using the modifier obtained by the above-mentioned method.

[0074]

As for 41, as for a fuel tank 42, the above-mentioned modifier and 45 are fuel cells. The shape-memory-alloy piping 46 is used for a part of piping which supplies a fuel to modifier 42 from the fuel tank 41 which enabled it to pressurize a pipe line uniformly. Heater 47 is wound by this shape-memory-alloy

合金配管 46 にヒータ 47 が巻かれている。形状記憶合金配管 46 は常温では閉じており、ヒータ 47 を加熱することにより開く。形状記憶合金配管 46 は二股に分かれた配管 80 に繋がる。配管 80 の一方を燃焼燃料供給用形状記憶合金配管 44 に繋がり、燃料補給孔部に繋がっている。燃焼燃料供給用形状記憶合金配管 44 は、常温では開いており、温度が目的温度になると閉じる。燃焼燃料供給用形状記憶合金配管 44 と燃料補給孔 92 の間に空気供給配管 81 がある。配管 80 の地方に改質燃料供給用形状記憶合金配管 43 が繋がり改質の燃料補給孔 92 に繋がっている。改質燃料供給用形状記憶合金配管 43 は、常温では閉じており温度が高くなると開く。改質部で改質され生じた水素ガスは燃料電池本体 45 に供給させる。燃料電池には圧力センサ 48 が取り付けられ、改質ガスの圧力が目的圧力以上になるとヒータ 47 が切れ、燃料調整用形状記憶合金配管 46 が閉じる。圧力が下がるとヒータ 47 が入り、再び燃料調整用形状記憶合金配管 46 が開く。

piping 46.

At normal temperature, it has closed the shape-memory-alloy piping 46, and opens it by heating heater 47.

The shape-memory-alloy piping 46 leads to piping 80 divided into two forks.

It led one side of piping 80 to the shape-memory-alloy piping 44 for combustion fuel supply, and is connected with the refueling hole.

At normal temperature, it is opening the shape-memory-alloy piping 44 for combustion fuel supply, and if temperature turns into the objective temperature, it will close it.

The air charging line 81 is between the shape-memory-alloy piping 44 for combustion fuel supply, and the refueling hole 92.

The shape-memory-alloy piping 43 for reforming fuel supply led to the district of piping 80, and it is connected with the refueling hole 92 of reforming.

At normal temperature, if it has closed and temperature becomes higher, it will open the shape-memory-alloy piping 43 for reforming fuel supply.

It lets the fuel-cell main body 45 supply the hydrogen gas which modified in the reforming part and was produced.

If a pressure sensor 48 is attached to a fuel cell and the pressure of reformed gas becomes more than the objective pressure, heater 47 will be turned off and the shape-memory-alloy piping 46 for fuel adjustment will close.

If a pressure falls, heater 47 will enter and the shape-memory-alloy piping 46 for fuel adjustment will open again.

【0075】

積層された改質器42と配管の関係は燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44と改質燃料供給用形状記憶合金配管43を中心にし積層された改質器42が2つ積層されており、改質器の温度変化により配管18及び19の形状が変化する。また、このようにした外側は断熱材82を巻き、熱効率を高める。

【0076】

メチルアルコールと水をモル比で1:1に配合した燃料を作成した装置に取り付けた。運転始めに電気を供給しヒータ47を加熱し燃料供給形状記憶合金配管46を開け、燃料を供給する。加熱用と改質用に二股配管80で分けられ、常温で開いている燃焼燃料供給用形状記憶合金配管44を通り、空気供給配管81から空気を補給し、燃料と混ぜて燃焼部に送られ触媒により触媒燃焼し発熱した。

【0077】

その熱により形状記憶合金が加熱され温度が120℃を越えた時点で閉じていた改質燃料供給

[0075]

Two modifiers 42 by which the relation between the laminated modifier 42 and piping was laminated centering on the shape-memory-alloy piping 44 for combustion fuel supply and the shape-memory-alloy piping 43 for reforming fuel supply are laminated, and the shape of piping 18 and 19 varies with the temperature changes of a modifier.

Moreover, the outer side carried out in this way winds a heat insulating material 82, and raises a thermal efficiency.

[0076]

It attached to the apparatus which made the fuel which mixed methyl alcohol and water with 1:1 by molar ratio.

It supplies an electricity at the beginning of operation, and it heats heater 47, opens the fuel-supply shape-memory-alloy piping 46, and supplies a fuel.

For the object for heat, and for reforming, it divides for two forks piping 80, it passed along the shape-memory-alloy piping 44 for combustion fuel supply which it is opening at normal temperature, and replenished air from the air charging line 81, and it mixed the fuel and was sent to the combustion part, and it carried out the catalytic combustion by catalyst, and generated heat.

[0077]

The shape-memory-alloy piping 43 for reforming fuel supply closed when the shape memory alloy was heated by the heat and

用形状記憶合金配管 4 3 が開き改質部に燃料が供給された。1 4 0 °C を越えると、燃焼燃料供給用形状記憶合金配管 4 4 が閉じ温度上昇が停止した。改質し発生した水素は燃料電池本体 4 5 に送られ発電が始った。改質された水素により水素の電池内の圧力が 2.1 kg/cm^2 を越えるとヒータ 4 7 が切れて燃料供給形状記憶合金配管 4 6 が閉じ燃料の供給が停止された。圧力が 1.8 kg/cm^2 以下になると、再びヒータ 4 7 が加熱され燃料供給用形状記憶合金配管 1 5 燃料が開き供給された。温度が 1 2 0 °C から 1 4 0 °C に、改質された水素圧力は 2.1 kg/cm^2 から 1.8 kg/cm^2 に保たれ連続的に燃料電池の運転ができた。

【実施例 6】

本実施例においては、本発明の改質器と燃料電池スタックとを積層した燃料電池システムについて説明する。

【0078】

図 1 6 に本実施例の燃料電池システムにおける炭化水素燃料の改質部を形成する平板の平面図を示す。改質部は図 1 6 に示される円形の平板 1 2 0, 1 2 1,

temperature exceeded 120 degrees C opened, and the fuel was supplied to the reforming part. When 140 degrees C was exceeded, the shape-memory-alloy piping 44 for combustion fuel supply closed, and the temperature rise stopped.

It modifies, the generated hydrogen is sent to the fuel-cell main body 45, and power generation is started.

When the pressure in the battery of hydrogen exceeded 2.1 kg/cm^2 by the modified hydrogen, heater 47 was turned off, the fuel-supply shape-memory-alloy piping 46 closed, and supply of a fuel was stopped.

When the pressure became below 1.8 kg/cm^2 , heater 47 was heated again, and shape-memory-alloy piping 15 fuel for fuel supply opened, and was supplied.

The hydrogen pressure by which temperature was modified from 120 degrees C to 140 degrees C was maintained at 1.8 kg/cm^2 from 2.1 kg/cm^2 , and operation of a fuel cell of it was completed continuously.

[EXAMPLE 6]

In this Example, it demonstrates the fuel cell system which laminated the modifier and fuel cell stack of this invention.

[0078]

The planar top view which forms the reforming part of the hydrocarbon fuel in the fuel cell system of this Example in FIG. 16 is shown.

The reforming part comprises circular flat plates 120, 121, 122 shown in FIG. 16.

122から構成されている。図16は平板を上部より見た図である。平板120, 121, 122には各々流体の流路となる溝及び孔a～hが形成されている。平板120, 121, 122は各々アルミニウムよりなり厚み2mm、直径100mmである。平板120及び122の溝の表面には、改質触媒が形成されており、また平板121の溝の表面には燃焼触媒が形成されている。各々の平板への触媒の形成は以下に示す方法にて行った。

【0079】

まず平板120及び122は図16に示されるように溝及び孔を形成した後、溝の表面を苛性ソーダー水溶液に浸せきして表面のアルミニウムの一部を溶出させた後、過酸化水素水溶液で表面のアルミニウム層を酸化し、水洗、乾燥して多孔質のアルミナ層を形成させた。この多孔質アルミナ層を硝酸銅と硝酸亜鉛の水溶液に含浸して乾燥・焼成した後、水素気流中で還元処理して改質触媒を担持させた。また、平板121は上記平板120及び122と同様にして多孔質のアルミナ層を形成した後、同様な多孔質アルミナ層に硝酸パラジウム水溶液を含浸して乾燥・焼成して燃焼触媒を

FIG. 16 is the figure which looked at the flat plate from upper part.

The slot and hole a-h which constitute a flow path of the fluid respectively are formed in the flat plate 120,121,122.

A flat plate 120,121,122 is respectively made up of aluminum, and are the thickness of 2 mm, and diameter 100 mm.

The modification catalyst is formed in the surface of the slot of flat plates 120 and 122, moreover, the combustion catalyst is formed in the surface of the slot of a flat plate 121.

It performed formation of the catalyst to each flat plate by the method shown below.

[0079]

After they carried out the submersion of the surface of a slot to the caustic-soda aqueous solution after forming the slot and the hole, as flat plates 120 and 122 were shown in FIG. 16, and they let a part of surface aluminum elute, they oxidize and dried [rinsed and] the surface aluminum layer by hydrogen peroxide aqueous solution, and let the porous alumina layer form first.

It impregnates this porous alumina layer in the aqueous solution of copper nitrate and nitric-acid zinc, and drying and after baking, it carried out reduction processing in the hydrogen air current, and made the modification catalyst carry.

Moreover, a flat plate 121 is, after forming a porous alumina layer like the above-mentioned flat plates 120 and 122, while the palladium-nitrate aqueous solution was

担持させた一方、図 17 には本実施例の燃料電池システムにおける燃料電池部の燃料極及び酸化剤極を構成する平板の平面図を示す。

impregnated in the similar porous alumina layer, drying and the baking of were done and the combustion catalyst was made to carry, the planar top view which comprises the fuel electrode and oxidating agent electrode of a fuel-cell part in the fuel cell system of this Example is shown in FIG. 17.

【0080】

平板 123 は酸化剤極、平板 124 は燃料極である。平板 123, 124 は平板 120~122 と同サイズ、同素材であり、図 17 の如くに溝及び孔 a~h が形成されている。

[0080]

A flat plate 123 is an oxidating agent electrode, and a flat plate 124 is a fuel electrode. Flat plates 123, 124 are a flat plate 120-122, this size, and an allotropy material. A slot and hole a-h are formed like FIG. 17.

【0081】

一方、厚さ 0.2 mm のパーフルオロカーボンスルホン酸膜（商品名；Nafion）の両面に触媒担持カーボン粉末とポリテトラフルオロエチレン（PTFE：商品名；テフロン）と Nafion 溶液とを混練したものを金めっきニッケルスクリーンと共にホットプレスし、さらに、その上に多孔カーボン板を圧着した水素イオン伝導膜を用意した。膜の両面には異なった触媒が形成されており一方は白金／ルテニウムを用い、もう一方は白金であった。

[0081]

On the other hand, it is the perfluoro carbon sulfonic-acid film (brand-name;) of thickness 0.2 mm. They are a catalyst carrying carbon powder and a polytetrafluoroethylene (PTFE: brand-name;) on both surfaces of Nafion. It hot-presses what mulled Teflon and a Nafion solution with a gilding nickel screen, furthermore, it prepared the hydrogen-ion conduction film which pressed the porous carbon board on by pressure on it. A different catalyst on both surfaces of a film was formed, while another side was platinum using platinum/ruthenium.

【0082】

また、燃料電池の電解質板として、厚さ 0.2 mm のパーフル

[0082]

Moreover, it is the perfluoro carbon sulfonic-acid film (brand-name;) of thickness 0.2 mm as an

オロカーボンスルホン酸膜
(商品名 ; N a f i o n) の両
面に白金触媒担持カーボン粉末
とポリテトラフルオロエチレン
(P T F E : 商品名 ; テフロン)
と N a f i o n 溶液とを混練し
たものを金めっきニッケルスク
リーンと共にホットプレスし、
さらに、その上に多孔カーボン
板を圧着した電解質板を用意し
た。

【 0 0 8 3 】

上記平板 1 2 0 ~ 平板 1 2 4 を
上から平板 1 2 3、平板 1 2 4、
平板 1 2 0、平板 1 2 1、平板
1 2 2 の順番でかつ、各々の平
板に設けた孔 a ~ e が各々 1 本
の通路を形成するように積層
し、平板 1 2 3 (酸化剤極) と
平板 1 2 4 (燃料極) との間に
前記電解質板を挟み込み、平板
1 2 4 と平板 1 2 0 の間に前記
水素イオン導伝性膜を挟み 1 つ
のユニットを形成した。この際、
水素イオン導電性膜の白金 / ル
テニウム触媒が形成された面
は、平板 1 2 0 と隣接させ、白
金のみが形成された面は平板 1
2 4 と隣接させて積層した。こ
のユニットを二段重ね、さらに
上部と下部に配線を行い燃料電
池システムを形成した。

【 0 0 8 4 】

electrolyte board of a fuel cell.

They are a platinum-catalyst carrying carbon
powder and a polytetrafluoroethylene (PTFE:
brand-name;) on both surfaces of Nafion.

It hot-presses what mulled Teflon and a Nafion
solution with a gilding nickel screen,
furthermore, it prepared the electrolyte board
which pressed the porous carbon board on by
pressure on it.

[0083]

It laminates so that hole a-e which is the turn of
a flat plate 123, a flat plate 124, a flat plate 120,
a flat plate 121, and a flat plate 122 from a top,
and provided the above-mentioned flat-plate
120-flat plate 124 in each flat plate may form
one passage respectively, it sandwiched said
electrolyte board between the flat plate 123
(oxidating agent electrode) and the flat plate
124 (fuel electrode), sandwiched said hydrogen
ion conductive film between the insertion, the
flat plate 124, and the flat plate 120, and formed
one unit.

In this case, it lets the surface in which the
platinum / ruthenium catalyst of a hydrogen-ion
electroconductive film were formed adjoin a flat
plate 120.

It let the surface in which only platinum was
formed adjoin a flat plate 124, and laminated it.
It performed wiring for this unit in upper part and
the lower part further 2 stepwise pilings, and
formed the fuel cell system.

[0084]

図 18 に本実施例に係る燃料電池システムの概略図を示す。図中 125 は電解質板、126 は水素イオン伝導性膜である。また各平板により形成した孔 a ～ e より形成される通路における供給物質及び排質物の流れを矢印にて示した。

【0085】

まず、孔 g を通じて平板 124 (燃料極) の溝に水素を供給すると共に、平板 121 (燃焼触媒を形成した平板) の溝に孔 f を通じて水素及び孔 e を通じて空気を、平板 122 (改質触媒を形成した平板) の溝に孔 d を通じてメタノールと水の混合物を供給した。また平板 123 (酸化剤極) にも孔 e を通じて空気を供給した。

【0086】

平板 121 (燃焼触媒を形成した平板) では常温から燃焼が開始して熱を発生した。それにより平板 122 で改質反応も開始した。平板 122 で生じた水素ガス、二酸化炭素、一酸化炭素、未反応のメタノール水は孔 h を通じて平板 120 へ送られた。また平板 124、平板 123 及び電解質板 125 からなる燃料電池部では温度上昇と共に発電を開始した。作動の温度が 15

The schematic diagram of the fuel cell system based on this Example is shown in FIG. 18.

125 is an electrolyte board in the drawing(s), 126 is a hydrogen-ion conductivity film.

Moreover, the arrow head showed the flow of supply matter and disposal matter in the passage formed from hole a-e formed by each flat plate,

[0085]

First, while supplying hydrogen to the slot of a flat plate 124 (fuel electrode) through Hole g, lead Hole f to the slot of a flat plate 121 (flat plate in which it formed the combustion catalyst).

Lead hydrogen and Hole e.

It supplied the blend of methanol and water for air to the slot of a flat plate 122 (flat plate in which it formed the modification catalyst), through Hole d.

Moreover, it supplied air also to the flat plate 123 (oxidating agent electrode) through Hole e.

[0086]

In the flat plate 121 (flat plate in which it formed the combustion catalyst), combustion began from normal temperature and it generated heat. This also started modification reaction by the flat plate 122.

The hydrogen gas produced in the flat plate 122, a carbon dioxide, carbon monoxide, and unreacted methanol water were sent to the flat plate 120 through Hole h.

Moreover, in the fuel-cell part which is made up of a flat plate 124, a flat plate 123, and an electrolyte board 125, it started power

0℃に達したところで孔 g による平板 1 2 4 (燃料極) への水素の供給を停止し、平板 1 2 1 (改質触媒を形成した平板) への孔 f から供給していた水素をメタノールに切り替えた。水素供給を全て停止した後も引き続き発電が起こった。

【0087】

上記燃料システムの温度は 1 2 1 に供給するメタノール量を調整することにより 1 5 0℃に保った。平板 1 2 0 (改質触媒を形成した平板) にて生じる二酸化炭素及び未反応の水素等を含む排ガスは孔 c を通じて外部へ排出された。平板 1 2 4 (燃料極) 上から生じた未反応の水素は孔 b を通じて外部へ排出された。平板 1 2 3 (酸化剤極) にて生じた水蒸気は、孔 a を通じて外部へ排出された。以上詳述した如く改質器と燃料電池を積層したコンパクトな燃料電池システムを得ることができた。

【0088】**【発明の効果】**

以上詳述した如く本願発明によれば、従来の改質器に用いられていたバーナ、反応槽、反応管等の設備を用いることなく、改

generation with the temperature rise.

It stops supply of the hydrogen to the flat plate 124 (fuel electrode) by Hole g in the place where the temperature of an action amounted to 150 degrees C, it changed to methanol the hydrogen currently supplied from the hole f to a flat plate 121 (flat plate in which it formed the modification catalyst).

Even after stopping all hydrogen supplies, power generation took place succeedingly.

[0087]

It kept the temperature of the above-mentioned fuel system at 150 degrees C by adjusting the amount of methanol which it supplies to 121.

The waste gas containing a carbon dioxide, unreacted hydrogen, etc. which it produces in a flat plate 120 (flat plate in which it formed the modification catalyst) was discharged through Hole c outside.

Water vapor which produced the unreacted hydrogen produced from on the flat plate 124 (fuel electrode) in the flat plate 123 (oxidizing agent electrode) discharged through Hole b outside was discharged through Hole a outside. It was able to obtain the compact fuel cell system which laminated the modifier and the fuel cell as explained in full detail above.

[0088]**[ADVANTAGE OF THE INVENTION]**

Without using an installation of the burner used for the modifier of the past, a reaction vessel, a reaction tube, etc. according to this invention, as explained in full detail above, it can supply

質反応に必要な熱を供給でき、改質器を小型化でき、また、効率良く改質反応を起こさせることができる。また、本願発明の燃料電池システムは、改質器と一体化したことによりコンパクトな発電システムを提供できる。

heat required for modification reaction, and can reduce a modifier in size, and can make modification reaction start efficiently.

Moreover, the fuel cell system of this invention can provide a compact power generation system by integrated with a modifier.

【図面の簡単な説明】**[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]****【図 1】**

本願発明の改質器の構成図。

[FIG. 1]

The block diagram of the modifier of this invention.

【図 2】

本願発明の改質器の部分断面図。

[FIG. 2]

The fragmentary sectional view of the modifier of this invention.

【図 3】

触媒を担持した部分断面図。

[FIG. 3]

The fragmentary sectional view which carried the catalyst.

【図 4】

本願発明の改質器の構成図。

[FIG. 4]

The block diagram of the modifier of this invention.

【図 5】

触媒担持体の断面図。

[FIG. 5]

Sectional drawing of a catalyst carrier body.

【図 6】

触媒担持体の断面図。

[FIG. 6]

Sectional drawing of a catalyst carrier body.

【図 7】

本発明の改質器の一部を示

[FIG. 7]

The perspective diagram showing a part of

す斜視図。

modifier of this invention.

【図 8】

形状記憶合金からなる配管を用いた改質システムの概略図。

【FIG. 8】

The schematic diagram of the reforming system using piping which is made up of a shape memory alloy.

【図 9】

形状記憶合金からなる配管を用いた燃料電池システムの概略図。

【FIG. 9】

The schematic diagram of a fuel cell system using piping which is made up of a shape memory alloy.

【図 10】

本願発明の改質器と燃料電池スタックを体積した燃料電池システムの概略図。

【FIG. 10】

The schematic diagram of the fuel cell system which carried out the volume of the modifier and fuel cell stack of this invention.

【図 11】

シリコンウェーハの斜視図。

【FIG. 11】

The perspective diagram of a silicon wafer.

【図 12】

実施例 3 に係る改質器の部分斜視図。

【FIG. 12】

The partial perspective diagram of the modifier based on Example 3.

【図 13】

実施例 3 に係る改質器の断面図。

【FIG. 13】

Sectional drawing of the modifier based on Example 3.

【図 14】

実施例 5 に係る平板の構成図。

【FIG. 14】

The planar block diagram based on Example 5.

【図 15】

実施例 5 に係る燃料電池システムの概略図。

【FIG. 15】

The schematic diagram of the fuel cell system based on Example 5.

【図 16】

実施例 6 に係る燃料電池システムの改質部を構成する平板の平面図。

[FIG. 16]

The planar top view which comprises the reforming part of the fuel cell system based on Example 6.

【図 17】

実施例 7 に係る燃料電池システムの燃料電池部を構成する平板の平面図。

[FIG. 17]

The planar top view which comprises the fuel-cell part of the fuel cell system based on Example 7.

【図 18】

実施例 7 に係る燃料電池システムの概略図。

[FIG. 18]

The schematic diagram of the fuel cell system based on Example 7.

【図 19】

従来の改質器の概略図。

[FIG. 19]

The schematic diagram of the modifier of the past.

【符号の説明】

1, 2, 20, 22... 平板 3, 4, 15, 16, 21, 23, 36... 流体流路
 5... 燃焼触媒 6... 改質触媒
 11... 触媒粒子 12... 多孔体
 13... 燃焼触媒粒子 14... 改質触媒粒子 17... 分離体 24... 流体の流れる方向を示す矢印 25, 26, 27, 28... 孔 30, 42... 改質器 31, 25... 電解質板 32... 燃料極 33... 酸化剤極 34, 35... ガス流路 37... 水素ガス選択性透過膜、水素イオン伝導膜 41... 燃料タンク 43... 改質燃料供給用の形状記憶合金配管 44... 触媒燃焼燃

[DESCRIPTION OF SYMBOLS]

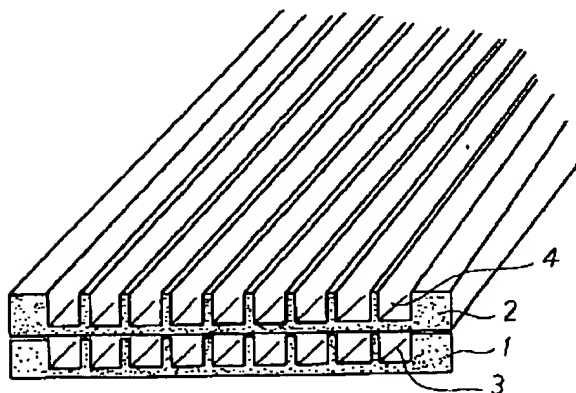
1, 2, 20, 22... Flat plate
 3, 4, 15, 16, 21, 23, 36... Fluid flow path
 5... a combustion catalyst
 6... a modification catalyst
 11... catalyst particles
 12... a madreporic
 13... combustion catalyst particles
 14... modification-catalyst particles
 17... a separation body
 24... the arrow head which shows the direction through which the fluid flows
 25, 26, 27, 28... Hole
 30, 42... Modifier
 31, 25... Electrolyte board
 32... a fuel electrode
 33... an oxidating agent electrode
 34, 35... Gas passageway

料供給用の形状記憶合金配管	37... hydrogen gas permselective membrane, hydrogen-ion conduction film
4 5...燃料電池	41... a fuel tank
	43... shape-memory-alloy piping for reforming fuel supply
	44... shape-memory-alloy piping for catalytic-combustion fuel supply
	45... a fuel cell
4 6...形状記憶合金からなる配管	46... a shape memory alloy
4 7...ヒータ	Piping which is made up of these
4 8, 8 0...配管	47... a heater
4 9...圧力センサ	48 80... Piping
5 1...シリコン基板	49... a pressure sensor
5 2, 5 5...溝	51... a silicon substrate
5 3, 5 4...深溝	52 55... Slot
5 6, 5 8...触媒燃焼用基板	53 54... Deep slot
5 7...改質反応用基板	56 58... Base plate for catalytic combustions
5 9, 6 0...シリコン基板	57... the base plate for modification reaction
6 1...加熱用ガス入口	59 60... Silicon substrate
6 2...燃料ガス入口	61... the gas inlet for heat
6 3...加熱用ガス出口	62... a fuel gas inlet
6 4...水素含有ガス出口	63... the gas outlet for heat
6 5, 6 6...固定治具	64... a hydrogen-containing-gas outlet
6 7, 6 8...流体導入口	65 66... Fixing jig
6 9, 7 0...流体排出口	67 68... Fluid inlet
	69 70... Fluid discharge port
7 1...容器	71... a vessel
7 2, 7 3...マイクロバルブ	72 73... Micro valve
8 1...空気供給配管	81... an air charging line
8 2, 1 0 2...断熱材	82, 102... a heat insulating material
8 9...細溝	89... a fine groove
9 0...燃料補給溝	90... a refueling slot
9 1...排気溝	91... an exhaust slot
9 2...補給孔	92... the replenishment hole
9 3...排気孔	
9 4...通気口	
1 0 1...改質槽	

- | | | | |
|-----------|----------|------|------------------------------|
| 本体 | 103…外管 | 104… | 93… an exhaust hole |
| 内管 | 105…改質触媒 | 10 | 94… a vent hole |
| 6…バーナー | 107…燃交換 | 101… | the reforming tank-body body |
| 器 | | 103… | an outer tube |
| 108…燃料タンク | 109… | 104… | an inner pipe |
| ポンプ | 110…反応管 | 105… | a modification catalyst |
| | | 106… | a burner |
| | | 107… | heat exchanger |
| | | 108… | a fuel tank |
| | | 109… | a pump |
| | | 110… | a reaction tube |
-
- | | | |
|-------------------|----------------------|--------------------------------|
| 120, 121, 122, 12 | 120 121,122,123,124… | Flat plate |
| 3, 124…平板 | 126… | Hydrogen-ion conductivity film |
| 126…水素イオン伝導性膜 | | |

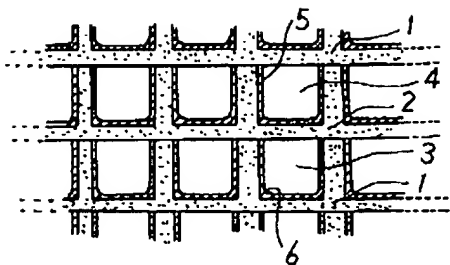
【図1】

[FIG. 1]



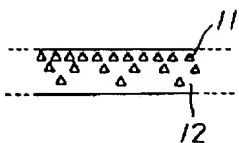
【図2】

[FIG. 2]



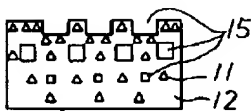
【図 3】

[FIG. 3]



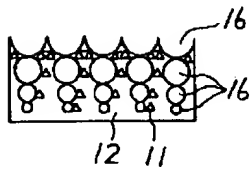
【図 5】

[FIG. 5]



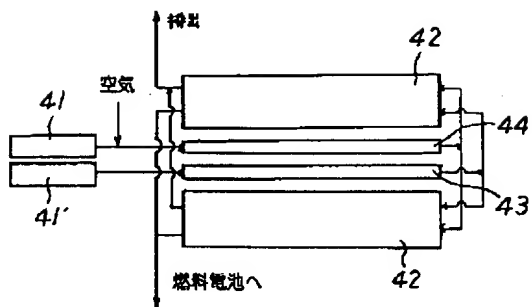
【図 6】

[FIG. 6]



【図 8】

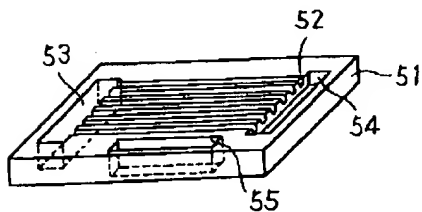
[FIG. 8]



Ejection
Air
To a fuel cell

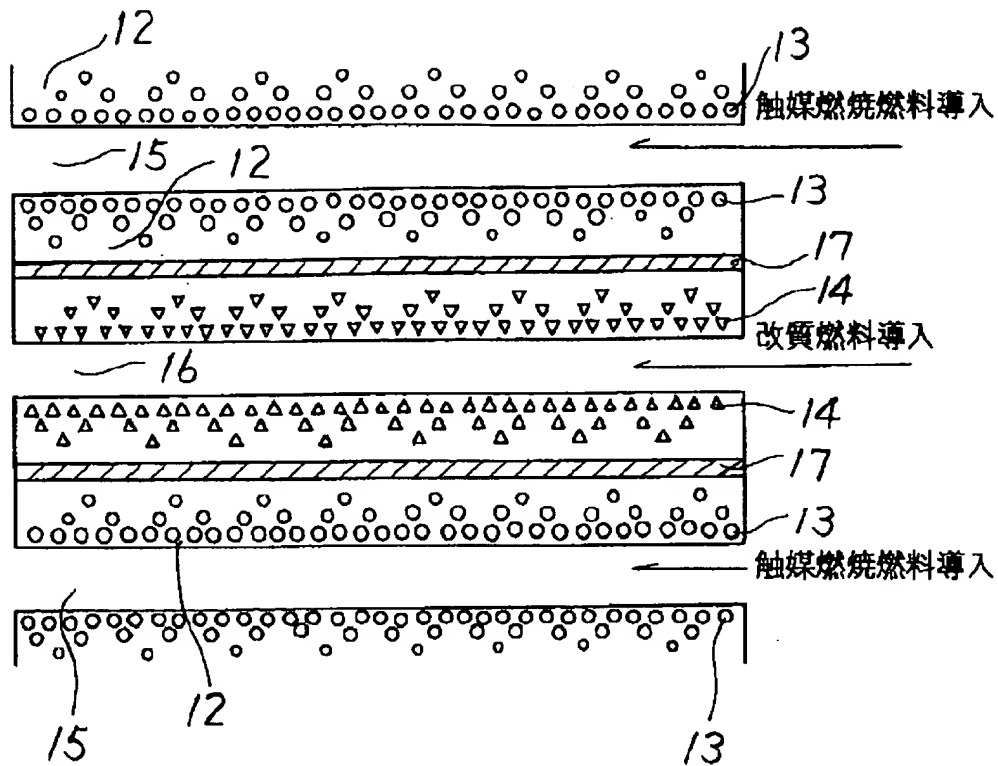
【図 11】

[FIG. 11]



【図 4】

[FIG. 4]



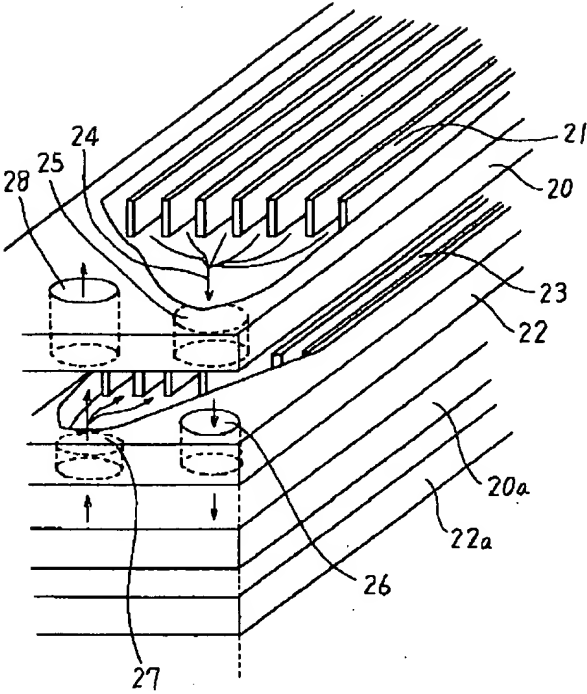
Charge introduction of a catalytic combustion

Reforming fuel introduction

Charge introduction of a catalytic combustion

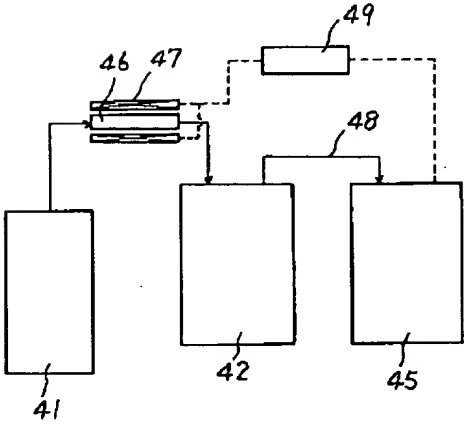
【図 7】

[FIG. 7]



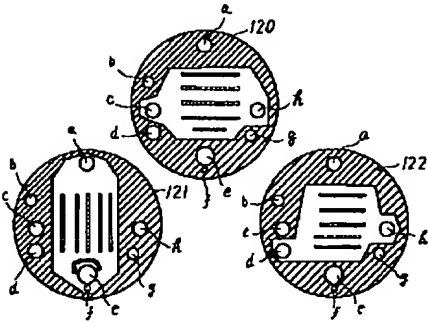
【図 9】

[FIG. 9]



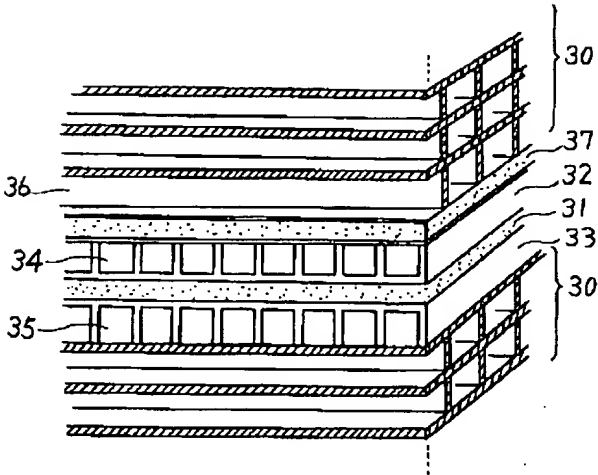
【図 16】

[FIG. 16]



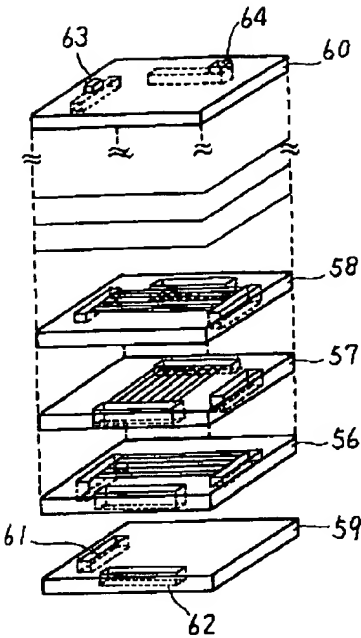
【図 10】

[FIG. 10]



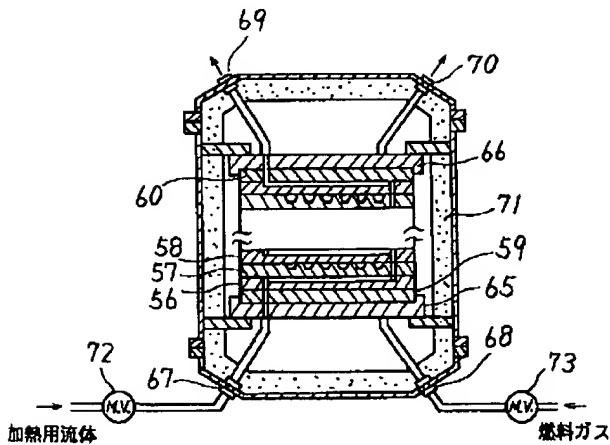
【図 12】

[FIG. 12]



【図 13】

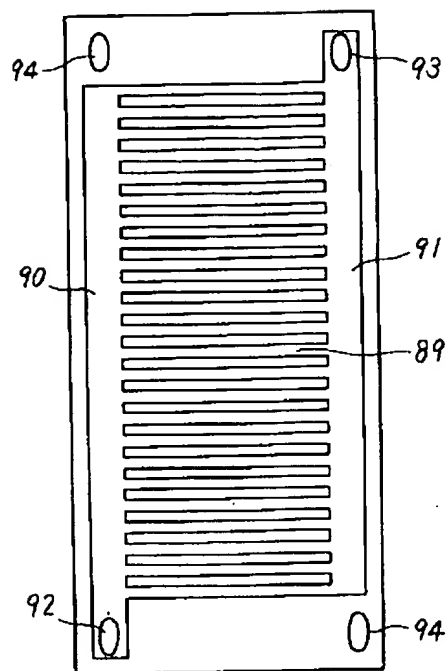
[FIG. 13]



Fluid for heat
Combustion gas

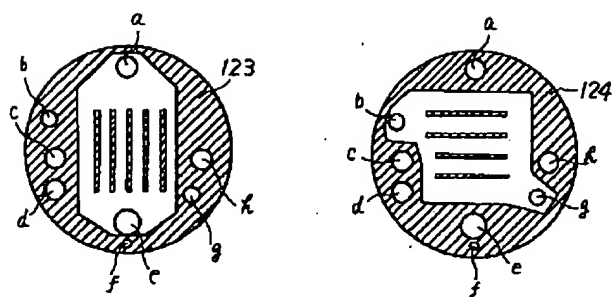
【図 14】

[FIG. 14]



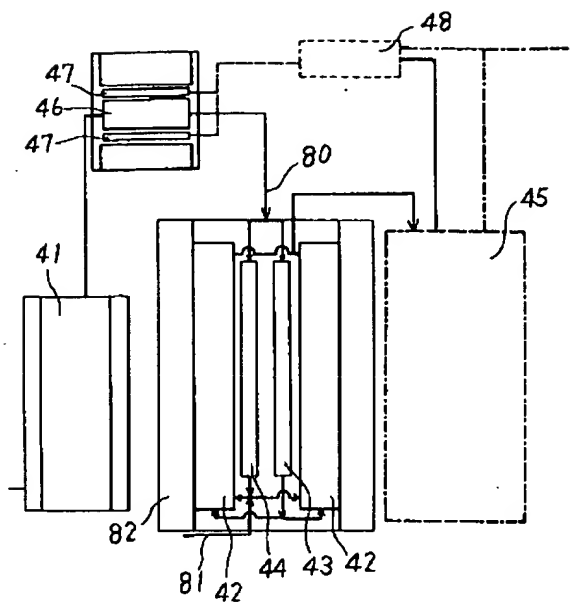
【図 17】

[FIG. 17]



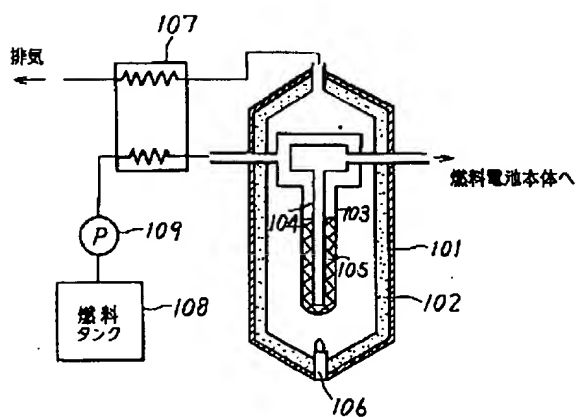
【図 15】

[FIG. 15]



【図 19】

[FIG. 19]



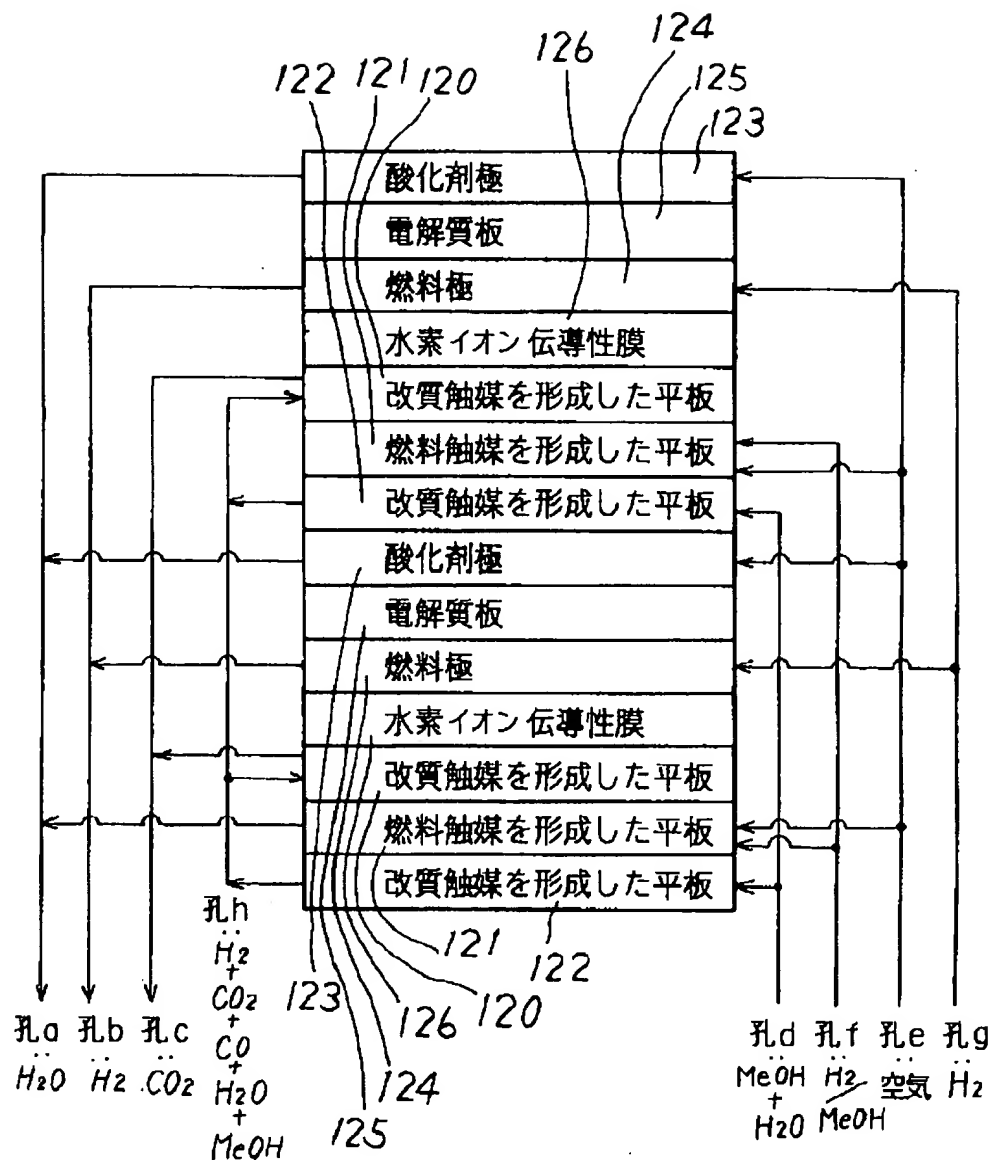
exhaust gas < --

-- > to fuel-cell main body

108 Fuel tank

【図 18】

[FIG. 18]



123 Oxidizing agent electrode

125 Electrolyte board

124 Fuel electrode
126 Hydrogen-ion conductivity film
120 The flat plate in which it formed the modification catalyst
121 The flat plate in which it formed the fuel catalyst
122 The flat plate in which it formed the modification catalyst
123 Oxidating agent electrode
125 Electrolyte board
124 Fuel electrode
126 Hydrogen-ion conductivity film
120 The flat plate in which it formed the modification catalyst
121 The flat plate in which it formed the fuel catalyst
122 The flat plate in which it formed the modification catalyst
Hole a Hole b Hole c
Hole d, Hole f, Hole e, Hole g

Air

THOMSON DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Thomson Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["THOMSONDERWENT.COM"](http://THOMSONDERWENT.COM) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)